



Nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés et éléments f

Florian Dulong

► To cite this version:

Florian Dulong. Nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés et éléments f. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112201 . tel-00904921

HAL Id: tel-00904921

<https://theses.hal.science/tel-00904921>

Submitted on 15 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE de Chimie Paris-Sud
Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments *f*

Spécialité CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT
Soutenue le 2 Octobre 2013

par

Florian DULONG

Nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés et éléments <i>f</i>
--

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Michel EPHRITIKHINE
Thibault CANTAT

Directeur de recherche Émérite CNRS (LCCEf)
Ingénieur de recherche (LCCEf)

Composition du jury :

Rapporteurs :

Philippe ZINCK
Vincent CESAR

Professeur des Universités (Université de Lille 1)
Chargé de recherche CNRS (Laboratoire de Chimie de
Coordination, Toulouse)

Examineurs :

Emmanuelle SCHULZ
Grégory NOCTON

Directrice de recherche CNRS (Institut de Chimie
Moléculaire et des Matériaux d'Orsay)
Chargé de recherche CNRS (Laboratoire
Hétéroéléments et Coordination, Ecole
polytechnique, Palaiseau)

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Michel EPHRITIKHINE
Thibault CANTAT

Directeur de recherche Émérite CNRS (LCCEf)
Ingénieur de recherche (LCCEf)

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE de Chimie Paris-Sud
Laboratoire de Chimie de Coordination des Éléments *f*

Spécialité CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT
Soutenue le 2 Octobre 2013

par

Florian DULONG

Nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés et éléments <i>f</i>
--

Remerciements

Parce que cette grande aventure qu'est la thèse est avant tout et surtout une histoire d'hommes et de femmes et des liens qui les unissent, il est temps de souligner, maintenant que je suis – enfin ! – docteur et empreint d'une douce nostalgie, la chance que j'ai eu de travailler pendant ces trois années au LCCEf.

Tout d'abord, je tiens à remercier Vincent César, Philippe Zinck, Grégory Nocton et Emmanuelle Schulz d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et d'avoir répondu présent pour être mon jury lors de ma soutenance, et particulièrement Vincent et Philippe pour ne pas avoir failli après réception de cet épais ouvrage aux faibles interlignes. J'ai par ailleurs une mention spéciale pour Greg pour avoir eu la gentillesse de m'accueillir à l'X afin de m'aider à obtenir cette sacrée structure du complexe de l'U^{VI}, qui aura été aussi récalcitrante que délicieusement magnifique une fois obtenue !

Mes premières pensées intra-labo vont bien entendu vers Thibault et Michel. Vous m'avez permis de travailler sur ce sujet de thèse malgré mon ignorance initiale totale sur cette magnifique chimie qu'est celle des éléments *f*. Je vous remercie grandement de m'avoir épaulé dans les – fichtrement nombreux ! – moments où cette chimie délicate s'est montrée récalcitrante, pour m'avoir fait découvrir, comprendre et expérimenter avec beaucoup de liberté des pans entiers de la chimie que je ne connaissais que très peu, mais aussi et surtout pour vos gentillesse et joie de vivre qui ont rendu plus qu'agréable mon séjour au laboratoire. Bref, merci de m'avoir vu et fait grandir tant humainement que scientifiquement. En tant que « premier et dernier né scientifique » de l'un et de l'autre, la saveur du lien unique que nous avons partagé n'en est que plus intense pour moi, et j'espère réciproquement. Merci à vous deux.

J'ai une totale admiration devant le courage de ce cher Pierre qui a résisté tant bien que mal au flot presque continu de cristaux à analyser que je lui portais, sourire (machiavélique) aux lèvres. Un grand, grand merci pour tout le temps passé ensemble, ton aide toujours présente pour comprendre les caprices de ma chimie et sans laquelle tous ces résultats n'auraient pu être obtenus, ainsi que pour ton humour qui s'accorde si bien au mien (même s'il est vrai que nous divergerons toujours sur la notion de « structures amusantes » à résoudre, mais j'ai bon espoir de te faire entendre raison un jour...).

Très cher Jean-Claude, je ne peux penser à toi sans avoir le sourire aux lèvres, tant les excellents souvenirs qu'on a partagés ont marqué mon passage au laboratoire. Merci à toi pour ton soutien, tes conseils avisés, tant scientifiques qu'humains, d'avoir toujours répondu présent dès que j'en avais besoin, mais aussi et surtout pour ton irrésistible humour. Bref, un grand merci pour ta positive attitude ! (Allez JC, fais-nous la choré !)

J'ai une pensée toute particulière pour les trois acolytes qui m'ont ~~supporté~~ accompagné pendant ces trois folles années. Merci à toi Christophe pour ton indéfectible amitié, ton écoute et ta disponibilité pour parler sciences, rire ou même m'écouter ronchonner ! (un certain TC glisserait un « beaucoup » dans la phrase, vil qu'il est... ☺). Merci à toi, Aurélie, pour ton soutien, notamment pendant cette ~~satanée~~ formidable période de rédaction de manuscrit, ainsi

que pour tes précieux conseils pour la vie après la thèse. Force est de constater qu'ils étaient pertinents... Et enfin, merci à toi, très chère Alessandra. Merci pour la foultitude de fous rires qu'on a pu partager aux premières heures de la journée devant la machine à café. Merci pour m'avoir tant épaulé et parfois secouru pendant les périodes de doutes qui ont jalonné ces trois ans. Merci pour ta joie de vivre, qui aura été un vrai rayon de soleil pour moi en particulier et pour l'ensemble du laboratoire. Bref, merci pour être ce que tu es. Juste formidable.

Je n'oublie évidemment pas l'ensemble de la team CO₂, alias Jacky, Olivier, Elias, Xavier et Enguerrand, avec qui j'ai pu partager d'excellents moments au laboratoire (et un peu de ronchonnages, oui Thibault... :p). Qui sait, peut-être un jour ferez-vous, comme Jacky a pu en avoir un avant-goût, de la chimie de Grands comme j'ai pu en avoir la possibilité, je croise les doigts pour vous ! Merci au dernier (grand) guerrier U, j'ai nommé Alex (force et honneur à toi !), ainsi qu'à Jean-Pierre pour son aide et son écoute sur les nombreux calculs DFT récalcitrants auxquels je me suis frotté. J'ai également une pensée pleine d'affection pour Nathalie, Stéphanie et particulièrement Mimi pour la gentillesse et l'écoute qu'elles ont toujours eues à mon égard.

Et enfin, Stéphanie. L'ingrédient essentiel sans lequel tout ce travail aurait perdu son sens et n'aurait pu voir le jour. J'espère qu'il en sera toujours ainsi pour les prochaines étapes de notre vie. Merci à toi.

Avant-propos

Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f sous la direction du Dr Michel EPHRITIKHINE et du Dr Thibault CANTAT. Les chapitres peuvent être lus indépendamment même si une certaine progression relie les chapitres 2 à 4. Ainsi, les références bibliographiques sont numérotées par chapitre et les composés sont numérotés indépendamment entre chaque chapitre.

Abréviations utilisées

Liste des acronymes

ESH : Electrode standard à hydrogène
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
IR : Infra-rouge
RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
ENDOR : Electron Nuclear DOuble Resonance
ESEEM : Electron Spin Echo Envelope Modulation
PES : Photon Electron Spectroscopy
XAS : X-ray Absorption Spectroscopy
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure
DRX : Diffraction des Rayons X
DFT : Density Functional Theory
NBO : Natural Bond Orbital
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TOF : Turn-Over Frequency
SIR : Sterically Induced Reduction
BODIPY : BOron-DIPYrromethene
PUREX : Plutonium - URanium EXtraction
DIAMEX : DIAMide EXtraction
TRUEX : TRansUranium EXtraction
SANEX : Selective ActiNide EXtraction
HSAB : Hard and Soft Acids and Bases
NacNac : squelette N–C–C–C–N des ligands β -diiminates
 ΔH : Différence enthalpique
 ΔG : Différence d'énergie libre
 ΔS : Différence d'entropie

Liste des produits chimiques et des substituants

Ln : lanthanide
An : actinide

Me : méthyle
 Et : éthyle
*i*Pr : *isopropyle*
*t*Bu : *tertiobutyle*
*n*Bu : *n-butyle*
*n*Oct : *n-octyle*
 Ad : adamantyle
 Cy : cyclohexyle
 Ph : phényle
 TMS : triméthylsilyle
 TfO : triflate
 Cp : cyclopentadiényle
 Cp^* : $\text{C}_5(\text{Me})_5$
 Cp' : $\text{C}_5\text{H}_4(\text{TMS})$
 Cp'' : 1,3- $\text{C}_5\text{H}_3(\text{TMS})_2$
 COT : C_8H_8
 Fc^+/Fc : couple ferrocénium/ferrocène $\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$
 THF : tétrahydrofurane
 EtOH : éthanol
 DME : diméthoxyéthane
 Et_2O : éther diéthylique
 diox : 1,4-dioxane
 TMEDA : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
 TMS_2O : tétraméthylidisiloxane
 DMSO : diméthylsulfoxyde
 py : pyridine
 pyO : oxyde de pyridine
 TEMPO : 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
 APTS : acide *paratolènesulfonique*
 HCl : acide chlorhydrique
 Et_3OBF_4 : tétrafluoroborate de triéthylxonium (sel de Merweein)
*n*BuLi : *n*-butyllithium
 TMSOTf : triflate de triméthylsilyle
 EtOTf : triflate d'éthyle
 Anhydride triflique : $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{O}$
 TMSCl : chlorure de triméthylsilyle
 NEt_3 : triéthylamine
 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$: tétrafluoroborate de tétraéthylammonium
 18-C-6 : 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane
 Cryptand [2,2,2] : 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane
 TBP : tributylphosphate
 BTBP : Bis-Triazinyl BiPyridine
 bipy : 2,2'-bipyridine

Table des matières

Chapitre 1 Introduction à la chimie organométallique des métaux

<i>f</i>	1
I Propriétés physico-chimiques des métaux <i>f</i>	4
I.1 Abondance naturelle	4
I.2 Structure électronique et degrés d'oxydation	5
I.3 Contraction du rayon ionique	8
II Nature des liaisons	10
II.1 Définitions	10
II.2 Analyses qualitatives	10
II.3 Méthodes expérimentales quantitatives	11
II.4 Covalence dans les ions actinyles AnO_2^{n+}	14
II.5 Complexes sandwich organométalliques	15
II.5.1 $An(COT)_2$	15
II.5.2 $Cp^*_2AnCl_2$	16
III Influence des ligands ancillaires sur la réactivité des complexes de métaux <i>f</i>	18
III.1 Paramètres stériques et électroniques	18
III.2 Influence de la dureté des bases sur les liaisons M–L	18
III.3 Influence de l'encombrement stérique des ligands sur les polyèdres de coordination des complexes de métaux <i>f</i>	20
III.4 Influence de l'encombrement stérique sur la stabilisation d'espèces réactives	20
III.5 Influence des ligands ancillaires sur la nature et la réactivité des liaisons M–Z	21
III.5.1 Réactions de métathèse de liaisons σ et/ou π – formation de liaisons multiples	21
III.5.2 Réactions d'insertion	22
III.6 Influence des ligands ancillaires sur les propriétés rédox des métaux <i>f</i>	23
Conclusion	25
Positionnement du sujet	27
Présentation du sujet	31
Références	33

Chapitre 2 Synthèse des ligands *N*-aryloxy- β -diiminates

I Introduction	39
II Synthèse des proligands cationiques symétriques de type LX_3	40
II.1 Etude préliminaire	40
II.2 Conclusion	43
III Synthèse des proligands cationiques dissymétriques de type LX_2	43
III.1 Schéma de synthèse	43
III.2 Optimisation pour $R = tBu$	45
III.3 Modèle mécanistique	48

III.4 Calculs DFT	50
IV Synthèse des proligands dissymétriques dianioniques	52
IV.1 Triple déprotonation directe	52
IV.2 En amont : choix de l'agent d'activation	54
IV.3 Substitution du contre-ion	55
IV.4 Déprotonations successives	55
IV.5 Sel potassique	58
IV.6 Conclusion	59
V Vers la synthèse de ligands de type LX_3	60
V.1 Protection de la fonction phénol	60
V.2 Ligand symétrique pour $R = tBu$	62
V.3 β -dicétone plus encombrée	64
VI Conclusions et perspectives	64
Références	67

Chapitre 3 Chimie de coordination des ligands $RNNO$ 69

I Introduction	71
I.1 Modes de coordination	71
I.2 Complexes de lanthanides et d'actinides	73
II Complexes du zirconium(IV)	74
II.1 Complexes <i>bis</i>	75
II.2 Complexes <i>mono</i>	78
III Complexes de lanthanides	82
III.1 Complexes de l'ytterbium(III)	82
III.2 Complexes du terbium(III)	86
III.3 Complexes du cérium(III)	88
IV Complexes d'actinides	89
IV.1 Complexes du thorium(IV)	90
IV.2 Complexes de l'uranium	97
IV.2.1 Ligand le plus encombré $R = tBu$	97
IV.2.2 Ligand le moins encombré $R = H$	99
IV.3 Conclusions et perspectives	99
Références	103

Chapitre 4 Réactivité des complexes *bis* $(tBuNNO)_2M^{n-}$ 107

I Introduction	109
I.1 Ligands rédox-actifs	109
I.1.1 Squelette NacNac	109
I.1.2 <i>ortho</i> -Amidure-phénolates	110
I.1.3 Ligands β -diiminate fonctionnalisés par des fonctions phénolates	110
I.1.4 Complexes de métaux <i>f</i> comportant des ligands rédox-actifs	111

I.2 Objets d'étude et considérations générales	112
II Propriétés rédox du complexe <i>bis</i> (^tBuNNO)₂Ce^{III}Li(THF)₂	112
III Chimie de coordination du complexe <i>bis</i> (^tBuNNO)₂Th	115
III.1 Réduction	115
III.2 Oxydation	115
III.2.1 Réactivité	115
III.2.2 Conformation du squelette (^t BuNNO) ₂ Th dans 3 , 4 , 5 et 6	119
III.3 Interactions cation-cation avec l'ion uranyle UO ₂ ⁿ⁺	121
III.3.1 Interactions cation-cation linéaires	121
III.3.2 Réactivité avec l'uranyle hexavalent	123
IV Chimie de coordination du complexe <i>bis</i> (^tBuNNO)₂U^{IV}	126
IV.1 Oxydation par l'oxyde de pyridine	126
IV.2 Réduction du complexe (^t BuNNO) ₂ U ^{VI} =O	128
IV.3 Complexe d'uranium monooxo terminal : influence <i>trans</i> inverse	135
IV.3.1 Définition	135
IV.3.2 Origines de l'influence <i>trans</i> , normale et inverse	136
IV.4 Calculs DFT	138
IV.4.1 Cadre de l'étude et notations	138
IV.4.2 Corrélations des géométries optimisées avec les structures à l'état solide de 11 et 12	140
IV.4.3 ITI vs répulsion inter-ligands : considérations énergétiques	141
IV.4.4 Evaluation énergétique de la répulsion inter-ligands et de la stabilisation par ITI	142
V Conclusion et perspectives	143
Références	147
 Chapitre 5 Complexes nitrito de l'uranium et du thorium	 151
I Introduction	153
I.1 Importance des oxydes d'azote dans la chimie des actinides	153
I.2 Les ions nitrites dans la stratégie de retraitement du combustible nucléaire	153
I.2 Nitrites d'actinides : état de l'art	154
II Complexe homoleptique du thorium	155
II.1 Nitrite organique	155
II.2 Complexe homoleptique du thorium	156
III Complexes d'uranium	158
IV Réactivité	161
IV.1 Réduction par le graphite de potassium	161
IV.2 Réduction par l'uranium tétravalent	162
IV.2.1 Réduction des ligands nitrites du complexe de Th ^{IV} 1	162
IV.2.2 Réduction des ligands nitrites du complexe d'uranyle 2	164
V Conclusions et perspectives	164
Références	167

Conclusion générale	169
<i>Références</i>	179
Partie expérimentale	181
I Considérations générales	183
I.1 Matériel	183
I.2 Solvants	183
I.3 Réactifs	183
I.3.1 Commerciaux et dérivés	183
I.3.2 Dérivés d'actinides	184
I.4 Techniques de caractérisation	184
I.4.1 Spectroscopie RMN	184
I.4.2 Diffraction des rayons X	185
I.4.3 Spectroscopie infrarouge	185
I.4.4 Analyses élémentaires	185
I.4.5 Chromatographie en phase gaz / Spectrométrie de masse	186
I.4.6 Détails théoriques	186
II Modes opératoires	186
II.1 Modes opératoires du chapitre 2	186
II.2 Modes opératoires du chapitre 3	200
II.3 Modes opératoires du chapitre 4	208
II.4 Modes opératoires du chapitre 5	213
III Structures obtenues par diffraction des rayons X	215
<i>Références</i>	271

Chapitre 1

Introduction à la chimie organométallique des métaux *f*

Chapitre I : Introduction à la chimie organométallique des métaux *f*

La chimie organométallique des lanthanides et des actinides a connu un essor remarquable durant ces 40 dernières années.¹⁻⁴ Les premiers complexes organométalliques de métaux *f* isolés ont été synthétisés à l'aide des ligands très populaires de type cyclopentadiényl, couramment notés Cp, par Wilkinson et Birmingham en 1954, à l'origine des lanthanidocènes (figure 1).⁵

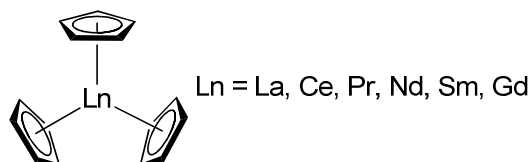


figure 1 : Premiers lanthanidocènes synthétisés

Le développement plutôt tardif de la chimie organométallique des métaux *f* par rapport à ces résultats précoces s'explique en grande partie par l'importante oxophilie de ces métaux, qui rend la plupart de leurs complexes sensibles à la moindre trace d'eau ou de dioxygène. Grâce à l'avènement de techniques de manipulation plus sophistiquées, telles que l'utilisation de systèmes confinés en milieu strictement inerte (boîtes à gants et lignes à vide-argon), des progrès considérables ont pu être réalisés. Cette chimie organométallique est ainsi maintenant bien mieux maîtrisée.

L'attrait croissant des complexes organométalliques des métaux *f* réside en la variété de leurs applications possibles, et notamment en catalyse. Historiquement, l'emploi de métaux de transition pour accélérer des transformations chimiques a inspiré les scientifiques qui, par substitution par des métaux *f*, ont découvert des réactivités plus intéressantes et originales, et ceci très tôt, comme le montre le procédé Haber-Bosch.⁶ En effet, dès 1909, Thomas Haber et Fritz Bosch mettent au point la synthèse de l'ammoniac par hydrogénation du diazote et observent que l'uranium est le meilleur catalyseur pour cette réaction. Cependant, l'emploi industriel d'actinides restait à l'époque limité par leur coût onéreux. Aujourd'hui relativement bon marché, leur utilisation comme catalyseurs reste freinée par la nécessité de récupérer ces métaux lourds, radioactifs, après réaction. Toutefois, de nombreuses autres voies employant des complexes de métaux *f* ont été largement explorées, telles que l'activation de petites molécules,⁷⁻⁹ la polymérisation catalytique¹⁰⁻¹² ou bien l'exploitation des propriétés de luminescence, notamment pour les lanthanides, composés non radioactifs et donc moins contraignants d'utilisation que leurs analogues 5f.¹³⁻¹⁵

Cette réactivité est intimement liée aux interactions que développent l'ion lanthanide ou actinide avec son environnement. C'est pourquoi une compréhension fine de ces interactions est nécessaire sur le plan fondamental, afin par exemple d'adapter ces connaissances à la préparation d'architectures adaptées à la séparation des divers métaux *f* (lanthanides et actinides) lors du traitement des combustibles nucléaires usagés. Dans cette optique, des ligands extractants, tels que le tributylphosphate, se coordinent préférentiellement à certains métaux par rapport à d'autres et permettent ainsi leur séparation. Trois éléments sont essentiels à la compréhension de tels procédés (figure 2) :

- les propriétés physico-chimiques intrinsèques à l'ion métallique étudié
- la nature de la liaison chimique entre cet ion et le(s) ligand(s) l'entourant
- l'influence de l'environnement électronique et stérique des ligands ancillaires sur les liaisons que forment d'autres espèces coordonnées (*Z*) avec le centre métallique, et donc sur leur réactivité.

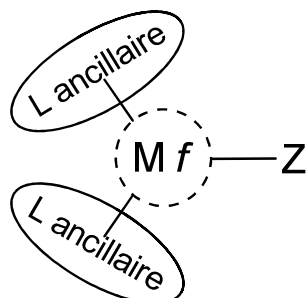
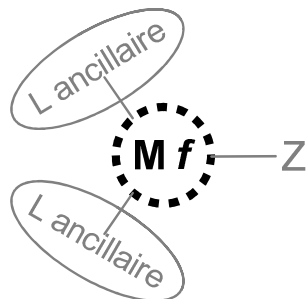


figure 2 : Représentation des paramètres d'intérêt dans un complexe organométallique de métal *f*

Après quelques remarques générales sur les propriétés uniques des lanthanides et des actinides, la nature des liaisons qu'ils développent avec leurs ligands sera décrite pour mieux comprendre comment des ligands ancillaires bien choisis peuvent influencer ces liaisons et donc contrôler les propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques.

I Propriétés physico-chimiques des métaux *f*



I.1 Abondance naturelle

La série des 14 éléments lanthanides, allant du $_{58}\text{Ce}$ au $_{71}\text{Lu}$ et correspondant au remplissage progressif de la sous-couche *4f* est souvent associée aux éléments du groupe 3 que sont le scandium $_{21}\text{Sc}$, l'yttrium $_{39}\text{Y}$ et le lanthane $_{57}\text{La}$ par leurs propriétés physico-chimiques voisines. Ces 17 éléments forment ainsi le groupe des terres rares dont la dénomination, impropre, ne relève pas de la faible abondance de ces éléments dans la croûte terrestre mais de la découverte tardive de leurs oxydes métalliques. En effet, comme illustré dans le tableau 1, leur abondance est assez voisine de celle d'éléments du bloc *d* tels que le cobalt (25 mg/kg de croûte terrestre) ou le plomb (14 mg/kg). Même les moins abondants comme le thulium ou l'euprium restent au moins aussi disponibles que l'étain (2.3 mg/kg) ou le platine (0.005 mg/kg) par exemple.¹⁶

On remarquera par ailleurs que le promethium ${}_{61}\text{Pm}$ ne possède que des radioisotopes à courte durée de vie, incompatibles avec une potentielle présence sur la surface terrestre. Enfin, de la série des actinides seuls le thorium ${}_{90}\text{Th}$ et l'uranium ${}_{92}\text{U}$ possèdent des radioisotopes stables dans le temps, respectivement le ${}^{232}\text{Th}$ et les ${}^{234}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$, avec des abondances naturelles similaires à celles de la série lanthanidique.

	Sc														
	2.2														
	Y														
	33														
Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
mg/kg	39	66.5	9.2	41.5	-	7.05	2	6.2	1.2	5.2	1.3	3.5	0.52	3.2	0.8
An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
mg/kg	-	9.6	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

tableau 1 : Abondance naturelle en mg/kg des lanthanides et des actinides dans la croûte terrestre

1.2 Structure électronique et degrés d'oxydation

Les lanthanides et les actinides, de configuration électronique *formelle* au degré d'oxydation 0 $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ et $[\text{Rn}]5f^n6d^17s^2$ ($n = 0-14$), respectivement, sont de puissants réducteurs et transfèrent rapidement les trois électrons des sous-couches externes s et d pour former les ions Ln^{3+} et An^{3+} . Le degré d'oxydation +III est ainsi commun à tous ces éléments, et reste particulièrement omniprésent dans la chimie des lanthanides.

La pauvreté de la chimie rédox des lanthanides est intimement liée à la difficulté d'arracher leurs électrons 4f, quantifiée par une enthalpie d'ionisation particulièrement élevée. Les lanthanides trivalents possèdent tous des orbitales 4f relativement peu diffuses, leur contraction allant crescendo tout au long de la série, de par l'augmentation de l'attraction opérée par le noyau à charge croissante. Bien que hautes en énergie, et donc considérées comme des orbitales de valence, les orbitales 4f sont décrites par une distribution radiale contractée. Elles sont proches du cœur de l'atome par rapport à celles des électrons de cœur 4s, 4p et 4d, comme exemplifié avec le Tm^{3+} en figure 3, et par conséquent plus encore par les orbitales de numéro atomique principal supérieur. Les électrons 4f sont ainsi protégés par ceux appartenant aux sous-couches localisées plus loin du noyau, et ne participent donc que très peu aux liaisons que ces ions métalliques peuvent former avec d'éventuels ligands. Les ions lanthanides trivalents sont donc bien décrits par la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n$, expliquant la prédominance de ce degré d'oxydation dans la chimie des lanthanides. Toutefois, la position énergétique des orbitales atomiques 4f est plus haute pour les premiers éléments de la série et rend donc ces électrons plus accessibles. Le degré d'oxydation +IV *via* abstraction d'un électron 4f a ainsi été observée pour le cérium,¹⁷⁻¹⁹ cation stabilisé dans de rares architectures moléculaires grâce à une sous-couche $4f^0$ vide.

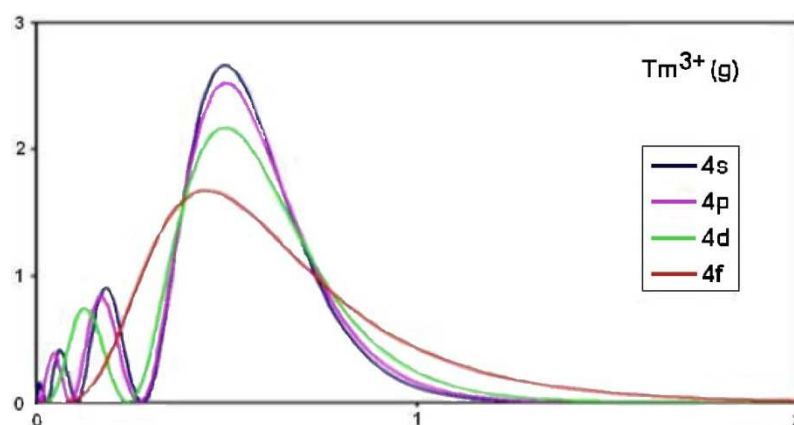


figure 3 : Fonction de distribution radiale des électrons 4s, 4p, 4d et 4f de l'ion $\text{Tm}^{3+}(\text{g})$

Le cas des actinides n'est pas aussi uniforme et présente un intérêt tout particulier. En effet, l'influence de l'attraction nucléaire sur les orbitales 5f, plus diffuses, est plus variable que dans le cas des lanthanides, et leur position par rapport aux orbitales de cœur voisines et occupées (i.e 5s, 6s, 5p, 6p et 5d) discrimine deux comportements. D'une part, les actinides de début de série possèdent une variété bien plus importante de degrés d'oxydation accessibles, allant de +II à +VII pour le neptunium ou le plutonium par exemple (figure 4). A l'inverse, les actinides de fin de série ont un comportement semblable à celui observé pour les lanthanides, avec un degré d'oxydation +III très majoritaire, parfois unique. De la même manière que pour les lanthanides, la réactivité rédox des ions actinides est directement liée à la description des orbitales 5f.

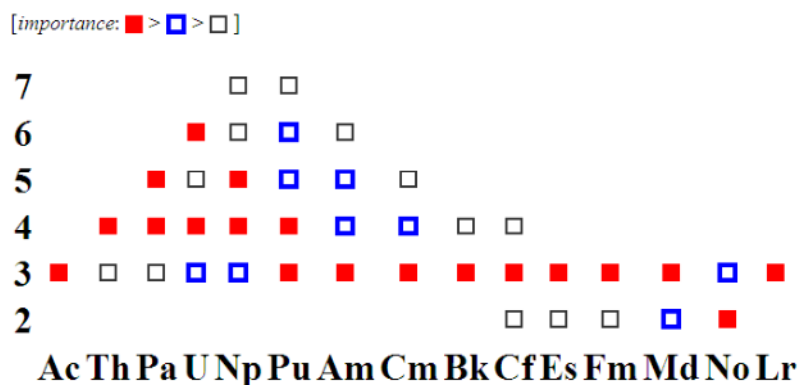


figure 4 : Degrés d'oxydation accessibles et leur relative importance pour les ions actinides

Les orbitales 5f des actinides de début de série sont plus diffuses, et leurs électrons sont ainsi plus accessibles et peuvent potentiellement participer à la réactivité de l'ion métallique par la formation de liaisons covalentes. Leur rôle d'électrons de valence a ainsi été mis en évidence tant expérimentalement que par calculs théoriques (cf partie II). Malgré un niveau énergétique voisin, les orbitales 5f et 6d des actinides de début de série diffèrent par l'étendue de leur fonction de distribution radiale (figure 5).²⁰ Les orbitales 6d sont assez diffuses pour envisager des recouvrements relativement importants avec celles de ligands voisins. Celles de type 5f, même si plus étendues que leurs analogues 4f et plus localisées que les 6d, peuvent participer à la formation d'orbitales hybrides avec les orbitales 6d et ainsi à d'éventuelles liaisons covalentes. Il en résulte un plus grand nombre de degrés d'oxydation

accessibles aux actinides légers, aux propriétés chimiques plus variées et complexes, et qui peuvent alors être rapprochées de celles des métaux de transition du bloc *d*. De hauts degrés d'oxydation sont ainsi accessibles (jusqu'à +VII pour Np), induisant une richesse remarquable en terme de réactivité rédox.

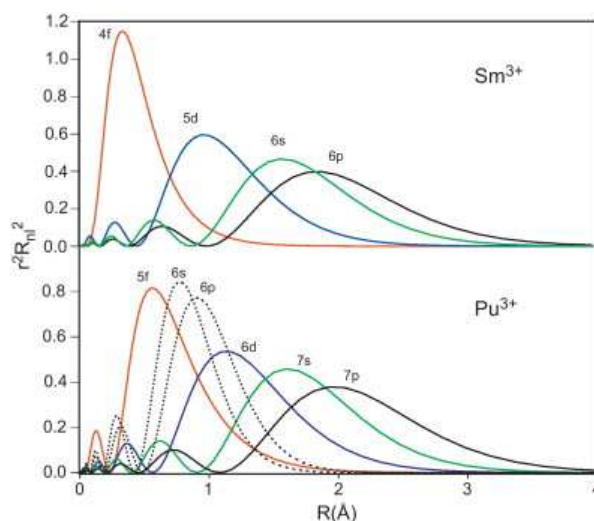


figure 5 : Fonctions de distribution radiale des fonctions des électrons externes pour Pu^{3+} et Sm^{3+} (effets relativistes pris en compte).²⁰ Celles des orbitales de cœur 6s et 6p ont été ajoutées pour Pu^{3+} et décrites en tirets pour illustrer la contraction des orbitales atomiques 5f.

La structure électronique des actinides évolue dans la série, notamment par la description des positions relatives des orbitales 5f et 6d. L'état fondamental de l'élément Th est par exemple décrit par la configuration électronique $[\text{Rn}]6d^27s^2$,²¹ les orbitales 6d étant plus stabilisées que celles de type 5f. A mesure que l'on progresse dans la série, les orbitales 5f deviennent de plus en plus basses en énergie, stabilisées par une charge nucléaire croissante peu efficacement écrantée par l'ajout d'électrons 5f, comme pour les lanthanides. Le point de croisement avec la position des orbitales 6d se situe au niveau de l'uranium, comme illustré dans les composés moléculaires de type Cp_3An (figure 6).²² Les états électroniques du protactinium jusqu'au neptunium sont ainsi décrits par un partage entre les orbitales 5f et 6d ($[\text{Rn}]5f^{n-1}6d^17s^2$). Les actinides les plus lourds, généralement considérés comme tels à partir de l'américium(III) ou du curium(III), sont caractérisés par des orbitales 5f localisées, plus proches du cœur, et ressemblent ainsi aux lanthanides trivalents dans leur réactivité. Ils sont décrits par une configuration électronique de type $[\text{Rn}]5f^n$, valable dès le plutonium, qui présente des niveaux énergétiques nettement différents pour les orbitales 5f et 6d, comme illustré en figure 6, et qui est semblable à son homologue lanthanidique (Sm, figure 5).

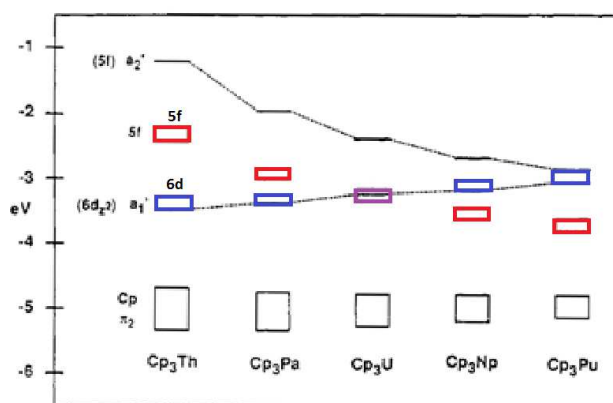


figure 6 : Diagramme énergétique partiel des orbitales moléculaires des espèces Cp_3An ($\text{An} = \text{Th-Pu}$)

Certains lanthanides trivalents peuvent en outre être réduits au degré d'oxydation +II, comme illustré par leurs potentiels standards de réduction (figure 7).²³ En solution, deux catégories de lanthanides divalents peuvent être observées.^{24,25} Le groupe composé de Eu^{2+} , Yb^{2+} et Sm^{2+} forme des complexes stables pendant une courte période dans l'eau et sont largement employés comme réducteurs monoélectroniques en chimie organique par exemple.^{4,26,27} Leur relative stabilité résulte du remplissage de leur sous-couche 4f, à moitié pleine pour Eu^{2+} et pleine pour Yb^{2+} , tandis qu'elle est presque à moitié complète pour Sm^{2+} . Du fait d'un potentiel de réduction du lanthanide trivalent correspondant bien plus bas, inférieur à -2 V, les ions Tm^{2+} ,²⁸ Dy^{2+} et Nd^{2+} ,^{29,30} sont nettement moins accessibles, généralement peu stables thermodynamiquement et nécessitant des conditions drastiques d'utilisation. D'un autre côté, ces ions divalents se révèlent être des réducteurs très puissants, utiles comme substituts aux métaux alcalins par exemple. On notera également l'existence de ces éléments au degré formel d'oxydation +II, à l'état solide, sous forme de métal conducteur du type $[\text{Ln}^{\text{III}}\bullet\text{e}^-]$ pour $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}$.²⁵

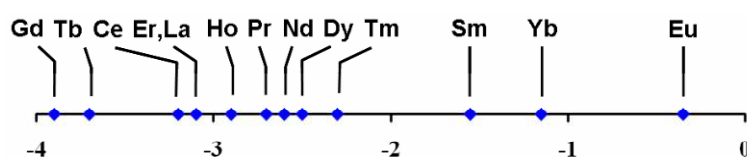


figure 7 : Potentiels standards E° (en V vs ENH) des couples $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$

I.3 Contraction du rayon ionique

Du fait d'une très faible probabilité de présence d'un électron 4f ou 5f auprès du noyau et de la forme de la fonction d'onde associée, ces électrons opèrent un écrantage du noyau sur ceux des sous-couches plus éloignées trop faible pour compenser l'augmentation de la charge nucléaire en avançant dans la série lanthanidique ou actinidique. Il en résulte la contraction des métaux *f*, soit une diminution du rayon atomique dans la série étudiée à degré d'oxydation constant (figure 8).³¹ L'évolution de cette contraction a longtemps été considérée comme globalement constante le long d'une série, mais de récentes études ont montré qu'il fallait considérer l'inverse du rayon atomique comme fonction linéaire de la charge du noyau.³²

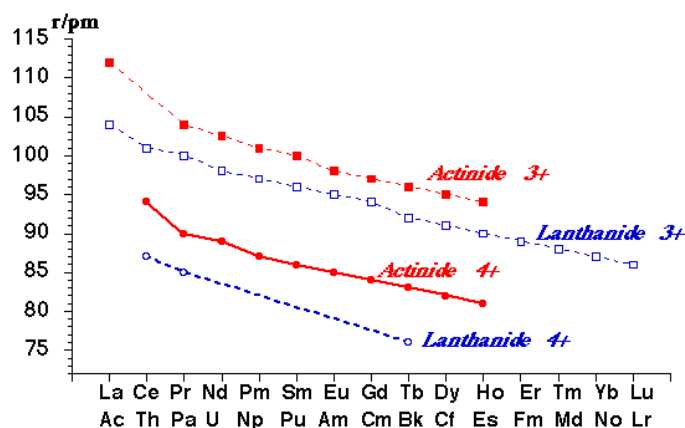
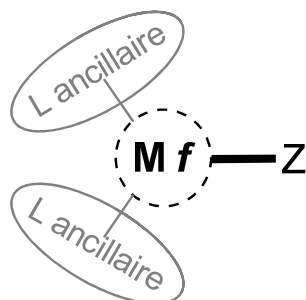


figure 8 : Contraction des lanthanides et des actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV

Quelques nuances sont toutefois à apporter sur l'origine de ces contractions. L'emploi d'éléments lourds au noyau très fortement chargé rend la vitesse des électrons proches du noyau, en particulier ceux des sous-couches *s* et *p*, sensiblement voisine de celle de la lumière, menant à une augmentation de la masse de l'électron considéré. Leur énergie est ainsi plus stabilisée et par conséquent leur position plus proche du noyau, d'où une contraction du rayon atomique selon la définition de Bohr. Toutefois, la plus grande proximité de ces électrons de cœur par rapport au noyau implique un écrantage plus important de la charge effective ressentie par les électrons d'ordre supérieur (effet indirect). Il en découle une évolution inverse de la distribution radiale des orbitales plus hautes, rendant difficile la prise en compte des effets relativistes sur un élément lourd. Les effets indirects sur les sous-couches les plus diffuses, comme 5*f* et 6*d*, prédominent sur les effets directs, et contribuent à l'extension spatiale de ces orbitales. Selon le système étudié, cette influence relativiste sur la contraction lanthanidique est estimée entre 9 et 23%, donc relativement faible.³³ Ces remarques exacerbent ainsi les différences observées entre actinides de début et de fin de série. Les effets relativistes sont très importants pour les composés des actinides légers (Th–Am), systèmes dans lesquels le traitement de cette influence fait encore débat parmi la communauté des théoriciens.³⁴

L'accessibilité des orbitales 5*f* et 6*d* des actinides de début de série permet d'envisager leur participation dans des liaisons à caractère covalent, et donc une richesse en terme de réactivité accrue par rapport à celle des ions lanthanides et actinides tardifs, lesquels sont liés à des ligands selon un mode ionique très dominant. L'évaluation de cette covalence est donc d'une importance capitale pour comprendre en quoi l'apport des orbitales *f*, notamment pour les actinides de début de série, peut déterminer la réactivité unique de ces éléments par rapport à celle relativement bien connue des métaux *d*.

II Nature des liaisons



II.1 Définitions

La manière la plus simple d'aborder la notion de covalence entre deux éléments réside probablement en l'opposant à une liaison de type ionique décrite par la forme limite $M^{n+}-L^{-}$, purement décrite par une interaction électrostatique de type coulombien. Le caractère ionique des liaisons chimiques impliquant les métaux *f* est généralement prépondérant, voire très majoritaire pour les lanthanides. Ainsi, toute déviation par rapport à ce modèle, donc toute introduction d'une notion de covalence, peut être décrite selon le modèle de la théorie des perturbations. Le mélange d'orbitales σ , décrivant l'orbitale moléculaire liante issue de la perturbation par l'hamiltonien H du système d'orbitales du métal Φ_M et du ligand Φ_L préalablement décrit par un hamiltonien H^0 d'origine électrostatique, peut être décrit comme suit :

$$\sigma = \frac{\Phi_M + \lambda \Phi_L}{\sqrt{1 + 2\lambda S_{ML} + \lambda^2}} \quad \text{avec } \lambda(\text{ordre } 1) = \frac{H_{ML}}{E_M^0 - E_L^0}$$

S_{ML} représente l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales et λ le coefficient de mélange entre les orbitales. λ , variant entre 0 et 1, est ainsi une mesure de la proportion de covalence d'une liaison chimique, au sens de Heitler et London,³⁵ et est directement relié à l'intégrale de recouvrement S_{ML} . La définition de λ permet de mettre en avant deux façons complémentaires d'accroître le caractère covalent d'une liaison. D'une part l'intégrale de résonance H_{ML} , qui est proportionnelle à S_{ML} dans la théorie Hückel-étendue,³⁶ est importante, synonyme d'un fort recouvrement orbitalaire et donc d'une densité électronique relativement centrée sur le centre de gravité situé entre les deux atomes étudiés, définition la plus largement discutée dans la littérature. D'autre part, le dénominateur $E_M^0 - E_L^0$ peut être faible, créant un caractère covalent porté par une quasi-dégénérescence des énergies des orbitales Φ_M et Φ_L . La covalence d'une liaison est ainsi d'autant plus forte que l'énergie des orbitales qui se mélangent est proche, la proximité énergétique de ces orbitales pouvant suffire à contrebalancer la faiblesse de leur recouvrement pour créer un degré de covalence significatif, recouvrement qui reste nécessairement non nul.

II.2 Analyses qualitatives

Plusieurs techniques d'analyses qualitatives ont pu très tôt suggérer une certaine proportion de covalence dans les liaisons formées par les ions actinides avec d'autres ligands. L'analyse de la thermodynamique des réactions de complexation des ions lanthanides et actinides avec divers anions (chlorure, perchlorate...) a été l'une des premières techniques

prises en œuvre pour observer les différences légères entre les deux séries. Des constantes de formation globale β_i légèrement plus importantes pour les actinides que pour les lanthanides ont alors suggéré un degré de covalence des liaisons entre le centre métallique et leurs ligands plus important pour les éléments les plus lourds, quoique très modeste. Ces études ont notamment été réalisées par l'équipe de Seaborg, l'un des pionniers de la chimie des métaux *f*, en ayant esquissé les propriétés des éléments lourds encore non connus à partir des relations étroites et *a priori* similaires des ions trivalents des lanthanides et actinides.^{37,38} L'analyse des propriétés spectroscopiques de composés des éléments *f* a pu également évoquer la plus forte covalence des complexes d'actinides vis-à-vis de leurs homologues de lanthanides. Ces études sont basées sur l'effet néphélauxitique, *i.e* le déplacement énergétique des bandes dues aux transitions *f-f*, très étroites car interdites par la règle de Laporte, donc facilement observables, et reflétant un déplacement du barycentre du niveau $^{2S+1}L_J$ considéré. Des complexes à base d' Am^{III} ont ainsi montré des déplacements spectraux plus importants que ceux de l'analogue lanthanidique (Eu^{III}), associés à une participation plus importante des orbitales 5f, plus diffuses spatialement que les 4f, dans les liaisons sondées.³⁹ Toutefois cette technique ne permet pas de quantifier cette participation, notamment pour les actinides, dans lesquels le couplage spin-orbite ne peut pas être décrit par le modèle relativement simple de Russel-Saunders.

II.3 Méthodes expérimentales quantitatives

Des méthodes employées pour observer les propriétés de complexes de métaux de transition ont été relativement récemment adaptées pour sonder le degré de covalence des liaisons métal-ligand mettant en jeu des actinides. Parmi elles, trois techniques prédominent les investigations menées sur de tels systèmes.

La Résonance Paramagnétique Electronique (*Electron Paramagnetic Resonance EPR*) est toute indiquée pour exploiter le paramagnétisme de la plupart des ions lanthanides et actinides, d'autant plus que cette spectroscopie est beaucoup plus sensible que la RMN (facteur 1000-2000).⁴⁰ Il s'agit ici de mesurer l'absorption d'une radiation électromagnétique par un système paramagnétique en présence d'un champ magnétique externe H_0 , la transition incriminée étant régie par l'effet Zeeman induite par ce champ extérieur sur les niveaux de spin de l'électron libre. Une transition est ainsi observée quand le système sondé entre en résonance avec l'onde électromagnétique incidente de fréquence ν , soit pour $\Delta E = h\nu = g\beta H_0$ pour un système monoélectronique. Le facteur *g* est l'un des trois facteurs clés observables sur un spectre RPE, et utilisé pour établir la structure électronique du composé analysé et non pour évaluer la covalence d'une seule liaison spécifique.⁴¹ Le couplage hyperfin entre le dipôle magnétique électronique et le dipôle magnétique nucléaire est aussi une sonde pour évaluer la covalence d'une liaison, diminuant lorsque la densité de spin électronique est délocalisée sur les ligands. Toutefois, trois facteurs peuvent influencer sur ce couplage hyperfin (contact de Fermi, spin dipolaire et couplage dipolaire orbitalaire, chacun étant affecté par cette délocalisation).⁴⁰ La sonde la plus efficace du degré de covalence de l'état fondamental pour une liaison donnée est le couplage avec le dipôle magnétique nucléaire du (des) ligand(s), dit superhyperfyn, interaction souvent de faible amplitude et nécessitant des mesures par double résonance (ENDOR) ou pulsées (ESEEM).⁴² L'amplitude et l'anisotropie de ce couplage permettent ainsi de mesurer la délocalisation de la densité de spin électronique dans

les orbitales de valence de ligands. Cette technique permet par exemple de déterminer l'état fondamental de certains composés, comme dans $((\text{TMS})_2\text{C}_5\text{H}_3)_3\text{Th}$, pour lequel l'état $6d^1$ a été montré expérimentalement puis confirmé par calculs théoriques.⁴³

La Spectroscopie PhotoElectronique (*PhotoElectron Spectroscopy PES*) permet de sonder les énergies des orbitales moléculaires occupées de complexes après éjection d'électron(s) par irradiation de type ultraviolet ou X. L'échantillon à analyser est irradié par un rayonnement monochromatique et provoque l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique de ces électrons éjectés est mesurée et comparée à l'énergie $h\nu$ des photons émis, la différence étant l'énergie de liaison qui a été rompue. Les orbitales possédant un caractère métallique d'autant plus diffus (typiquement pour les actinides, les orbitales 5f et 6d) montreront des variations d'intensité des pics d'émission des photoélectrons éjectés selon l'énergie des photons incidents plus importantes que pour des orbitales localisées uniquement sur des ligands. La proportion d'hybridation des orbitales atomiques 5f dans l'orbitale moléculaire étudiée pourra ainsi être évaluée, et donc le degré de covalence y afférant. Cette technique est donc particulièrement efficace avec des sources monochromatiques à fréquences réglables, telles que celles émises par un synchrotron, et a été utilisée très tôt sur des systèmes tels que les actinocènes $\text{An}(\text{COT})_2$ (COT^{2-} : $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$) par Clark.^{44,45} Toutefois, l'analyse des données issues d'une expérience PES peut être compliquée par l'intervention d'états excités multiconfigurationnels liés à la variabilité de la répulsion électronique durant l'ionisation.

La spectrométrie d'absorption des rayons X (*X-ray Absorption Spectroscopy XAS*) est une technique semblable sur le plan théorique à celle de PES, dans laquelle on observe la proportion d'énergie $\mu(E)$ absorbée par la matière en fonction de l'énergie du faisceau incident E . Lorsque le rayon incident possède une énergie supérieure ou égale à l'énergie liant un électron de cœur au noyau (généralement 1s ou 2p), un seuil d'absorption est alors observé, correspondant à la promotion de cet électron de cœur vers une orbitale des couches supérieures ou le continuum. Puisque chaque atome possède des énergies de liaisons entre ses électrons de cœur et son noyau bien définies et ce de manière caractéristique, une analyse XAS permet de sélectionner et analyser un seul élément en modulant l'énergie de l'onde incidente, les absorptions de seuil étant connues et tabulées. Suivant l'orbitale qu'occupait l'électron éjecté, on parlera de seuil K, L, voire M pour les éléments lourds, leur énergie variant globalement avec le carré du numéro atomique de l'élément sondé Z^2 . Puisque les techniques XAS sont des sondes atomiques, très peu de contraintes sont imposées quant à l'échantillon à analyser. Presque tous les éléments de la classification peuvent être analysés, aussi bien pour des échantillons solides, même amorphes admettant beaucoup de désordre moléculaire, qu'en solution. Elles peuvent être employées pour observer des éléments à l'état de trace car elles ne sont pas polluées par d'éventuels bruits de fond, et la pénétration relativement profonde des rayons X les affranchit presque de toute contrainte liée à la surface de l'échantillon.

Le spectre d'absorption d'un composé après irradiation X est classiquement divisé en deux régimes, différenciés par le mode de retour à un état d'équilibre après émission du photoélectron et dont on tire différents renseignements (figure 9). Des oscillations sont observées après le seuil d'absorption et s'étendent sur plusieurs centaines d'électron-volts,

correspondant à la région de l'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Cette zone permet la détermination de l'environnement de l'atome sondé (distances avec les plus proches voisins, nombre de coordination, identification des voisins).

La spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X (*X-ray Absorption Near-Edge Structure XANES*), répartie de part et d'autre du seuil d'absorption sur une zone d'environ 100 eV, est très sensible au degré d'oxydation et à la symétrie de coordination autour de l'atome sondé.

La spectroscopie XAS « traditionnelle » implique des transitions liées aux électrons appartenant à un métal, principalement ceux correspondant au seuil K (électron 1s). L'intensité de ces transitions est généralement faible et la méthode peu sensible car sont sondées les transitions de type $s \rightarrow d$ (couplage quadripolaire). Les transitions liées au seuil de type L basé sur le métal sont plus intenses et reflètent directement le caractère d des orbitales de valence, mais sondent l'influence de l'ensemble du champ de ligands au lieu d'une liaison métal–ligand particulière.

Une méthode beaucoup plus puissante repose sur l'analyse des transitions XAS $1s \rightarrow np$ basées sur le ligand (*ligand K-edge XAS*).⁴⁶ Puisque l'orbitale 1s est localisée sur le ligand (car profonde en énergie) et que la transition $s \rightarrow p$ est permise par la règle de Laporte, l'intensité des transitions observées quantifie directement le pourcentage de caractère p des orbitales de valence moléculaires antiliantes ou non-liantes d'arrivée. L'électron 1s sera excité vers une orbitale moléculaire vacante ou semi-occupée possédant nécessairement un caractère np du ligand, la participation λ des orbitales atomiques du métal en découlera par différence. La covalence des liaisons métal–ligand sera alors déduite par complémentarité des orbitales liantes avec la description de ces orbitales hautes en énergie. Chaque transition de ce type est ainsi observée avant le pic principal d'absorption. D'abord développée pour l'analyse de la covalence dans les métaux $3d$,⁴⁷ cette technique est depuis lors utilisée pour examiner les interactions métal–ligand dans des complexes d'actinides,^{48–53} comme dans les exemples décrits ci-après.

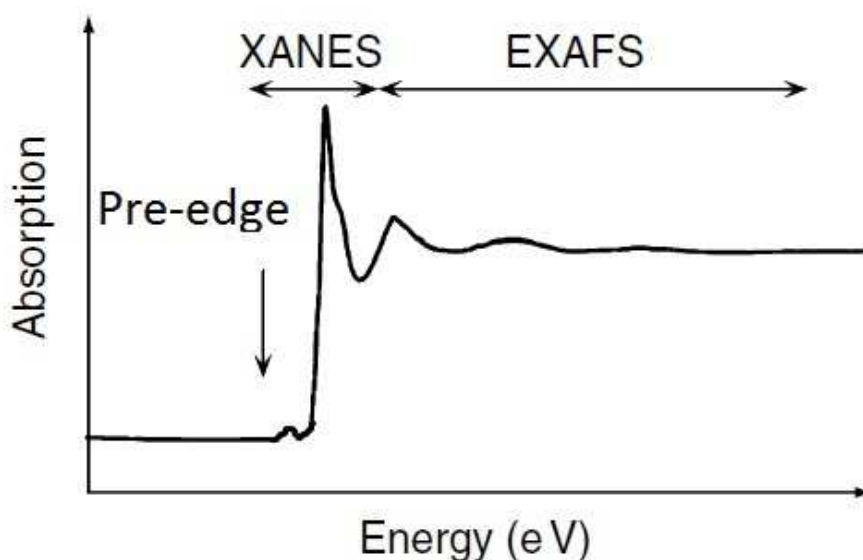


figure 9 : Allure d'un spectre d'absorption obtenu par analyse XAS et régions le composant

II.4 Covalence dans les ions actinyles AnO_2^{n+}

Les cations dioxo AnO_2^{n+} ($n = 1, 2$) des éléments U, Np, Pu et Am font sans doute partie des composés les plus étudiés de la chimie des actinides et sont un exemple flagrant de la notion de covalence avec ces éléments lourds. Ces ions observent une géométrie invariablement *trans*, quel que soit le nombre d'électrons *f* de valence, et possèdent des liaisons An–O remarquablement courtes, fortes et chimiquement inertes, comme en témoignent les énergies de dissociation élevées des liaisons An–O (618, 514 et 421 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour U, Np et Pu, respectivement). Ces propriétés expliquent l'omniprésence et la prédominance des ions actinyles dans la chimie de coordination des ions métalliques hexavalents.

La description du diagramme d'orbitales moléculaires du cation AnO_2^{n+} a été établie dans les années 1990 par Denning à partir de données conjuguant mesures expérimentales, notamment basées sur les techniques PES et d'absorption d'un rayonnement polarisé par un monocristal, et études théoriques (figure 10).^{54,55} Dans la symétrie $D_{\infty h}$ centrosymétrique, chaque orbitale est nommée par rapport à l'axe de symétrie, ce qui conduit à une séparation par symétrie des orbitales 5*f* et 6*d* de l'actinide. Le fragment O_2^{4-} possède des orbitales de symétrie *u* et *g* et se mélangent équitablement avec les orbitales 6*d* et 5*f* d'une part, et les 6*p* et 6*s* relativement proches et plus basses en énergie d'autre part.

Pour l'uranyle UO_2^{2+} , les 12 électrons de valence impliquent un état fondamental décrit par la combinaison $(2\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 (3\sigma_g)^2 (3\sigma_u)^2$, décrivant les liaisons U–O formellement comme des liaisons triples. Ce degré de covalence a pu être confirmé par combinaison de données à partir des spectres XAS du seuil K de l'élément O et aux seuils L_3 et L_1 de l'élément U et en émission.^{48,56} D'autre part, il a été montré que l'orbitale 6*p_z* de l'uranium intervient dans la déstabilisation de l'orbitale 3*σ_u* et participe donc activement aux liaisons U–O, hybridation confirmée spectroscopiquement par Denning *et al.* dans l'espèce $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ainsi que dans des modèles théoriques. Les ions actinyles ont ainsi été les premières espèces

qualifiant les orbitales 6p de semi-cœur ou semi-valence pour leur rôle actif dans la covalence des liaisons avec des actinides.

En outre, les premières orbitales vacantes correspondent aux orbitales $1\delta_u$ et $1\phi_u$, à caractère purement métallique, et donc non liantes. Chaque ajout d'électrons dans ces orbitales en allant de UO_2^{2+} (f^0) à AmO_2^{2+} (f^3) remplit ces orbitales non liantes, et explique ainsi la conservation de la géométrie *trans* de l'ion actinyle, à l'opposé de composés analogues de métaux d, dans lesquels les espèces dioxydo d^0 observent une géométrie *cis* tandis que celles d^2 sont de type *trans*.

Enfin, la description des orbitales moléculaires de l'ion actinyle permet d'expliquer les interactions à fort caractère ionique qu'il établit avec les ligands équatoriaux. Ceux-ci possèdent des orbitales de symétrie adaptée uniquement à celles, vacantes, de type σ_g , π_u et δ_g . L'orbitale $4\sigma_g^*$ de l'uranyle est déjà très déstabilisée et en outre localisée sur l'axe O–An–O, donc inaccessible. Celle de type π_u^* n'est que très peu étendue vers les positions équatoriales. Reste uniquement la paire d'orbitales δ_g^* , d'origine métallique ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}), dont seule la composante $6d_{xy}$ possède la symétrie adéquate pour se mélanger avec les orbitales du système des ligands. On comprend ainsi que ces derniers peuvent créer une orbitale moléculaire avec l'actinyle, et donc quatre liaisons, avec un ordre pour chacune de $\frac{1}{4}$, d'où une forte ionicité.

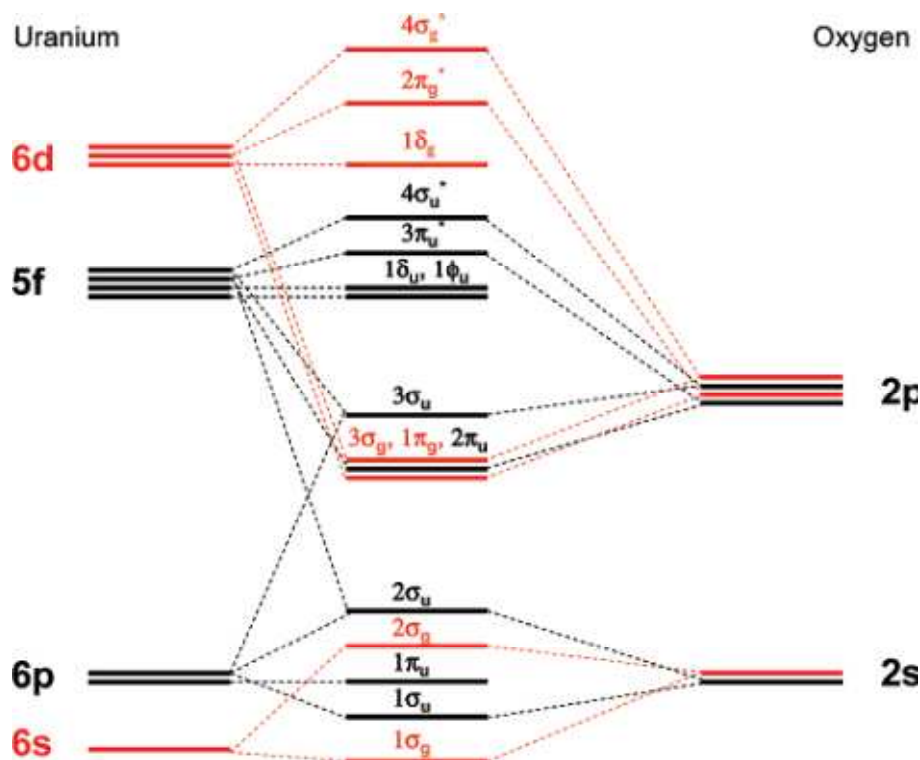


figure 10 : Diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce AnO_2^{n+}

II.5 Complexes sandwich organométalliques

II.5.1 $\text{An}(\text{COT})_2$

Après avoir découvert les complexes de type sandwich stabilisant le métal de transition Fe^{II} pour former les « ferrocènes », Fischer a prédit l'existence de l'analogue de l'uranium, l'uranocène, dans lequel l'ion métallique serait stabilisé non pas par des ligands de

type Cp mais plutôt de type cyclooctatétraényle (COT).⁵⁷ Ces derniers possèdent en effet des orbitales ayant une symétrie plus adaptée à un recouvrement avec les orbitales 5f de l'uranium. Seulement cinq ans plus tard, l'uranocène $U(\eta-C_8H_8)_2$ a été synthétisé, et ont suivi les analogues du Np et du Pu.^{22,45,58,59} Ces premiers représentants des actinocènes ont alors fait l'objet d'intenses études tant expérimentales que théoriques pour comprendre la nature des liaisons entre le centre métallique et les cycles COT²⁻. Le mélange des orbitales des ligands avec celles 5f et 6d de l'ion actinide conduit à la formation d'orbitales moléculaires, dont les plus hautes occupées illustrent la participation du métal dans les liaisons avec les ligands, et donc de leur covalence. Par exemple, les orbitales stabilisées f_δ et d_δ , représentées en figure 11, ont fait l'objet de calculs de type DFT pour mettre en lumière la participation des orbitales 5f à hauteur de 49% dans f_δ , et de 11% pour les orbitales 6d dans d_δ . Des mesures par analyse PES ont aussi pu mettre en évidence la plus grande participation des orbitales 5f par rapport aux 6d dans la covalence des liaisons M–L, différence qui tend logiquement à s'inverser en allant de l'uranium à l'américium.^{44,45}

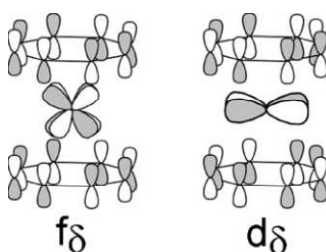


figure 11 : Description qualitative des orbitales moléculaires f_δ et d_δ des composés $An(COT)_2$

II.5.2 $Cp^*_2AnCl_2$

Les ligands $\eta-C_5H_5$ (Cp) et analogues constituent sans doute la famille de ligands les plus utilisés et étudiés avec les métaux *f*, la charge négative qu'ils portent mais surtout leur encombrement stérique important et modulable étant responsables de leur popularité toujours extrêmement forte de nos jours. Les systèmes du type Cp_3An et Cp_4An , généralement polymériques à l'état solide à moins d'encombrer les cycles aromatiques par exemple par des groupements méthyls (C_5Me_5 , Cp^*) ou silyls ($C_5H_4(SiMe_3)$, Cp' ou $C_5H_3(SiMe_3)_2$, Cp''),^{60,61} ont été analysés d'un point de vue théorique afin d'évaluer le degré de covalence des liaisons An–Cp.^{22,62,63} Le caractère ionique est largement prédominant pour ces ligands, à l'image des nombreuses réactions de redistribution de ligands dans ces systèmes. Toutefois, les orbitales 5f du métal participent à une covalence croissante – bien que faible – pour les actinides les plus lourds, la densité électronique de la liaison étant faiblement localisée entre le métal et le ligand. On parle ici d'une covalence « accidentelle » supportée principalement par des niveaux énergétiques proches entre les orbitales qui se recouvrent (dénominateur $E_M^0 - E_L^0$ faible).

Les complexes de formule générale $Cp^*_2AnCl_2$ sont des espèces monomériques dont les propriétés optiques et magnétiques sont plus aisées à sonder. En effet, ils font partie d'une famille de composés, les « métallocènes coudés », qui possèdent tous la même géométrie, tant pour les métaux d que f, et permettent une comparaison aisée de la participation des orbitales métalliques dans les liaisons M–L. Les liaisons M– Cp^* sont plus covalentes pour les métaux

de transition que celles avec les ions actinides, très majoritairement ioniques. La nature des liaisons *a priori* d'ordre 1 et de type σ^* , puis σ liante par complémentarité, entre l'ion actinide et les chlorures a pu être sondée par analyse XAS au seuil K du chlore, par excitation des électrons 1s de l'halogène vers les orbitales moléculaires vacantes contenant un caractère p du ligand (figure 12), pour $M = \text{Ti, Zr, Hf, Th et U}$.⁴⁹ L'augmentation de l'énergie nécessaire pour effectuer ces transitions selon le numéro atomique croissant du métal est cohérente avec le niveau plus haut des orbitales atomiques *nd* des ions métalliques considérés. Pour les métaux d (Ti, Zr, Hf), les deux transitions observées avant le seuil d'absorption reflètent une covalence de la liaison M–Cl, le chlorure participant à hauteur de 25, 23 et 22% dans les orbitales antiliantes avec le métal, donc 75, 77 et 78% pour les orbitales liantes. Quand on considère $\text{Cp}^*_2\text{ThCl}_2$, un seul événement pré-seuil est observable, et d'intensité très faible, signe d'une forte ionicité pour les liaisons Th–Cl. A l'opposé, le spectre d'absorption de l'espèce $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ présente trois pics pré-seuil d'intensité correspondante à une participation importante des orbitales 3p des chlores de 91% à la covalence des liaisons U–Cl, le restant étant assuré par le métal. Par ailleurs, deux groupes de transitions sont mis en évidence, vers des orbitales de caractère 5f d'une part et 6d d'autre part, indiquant que ces deux orbitales métalliques jouent un rôle dans la covalence des liaisons M–Cl.

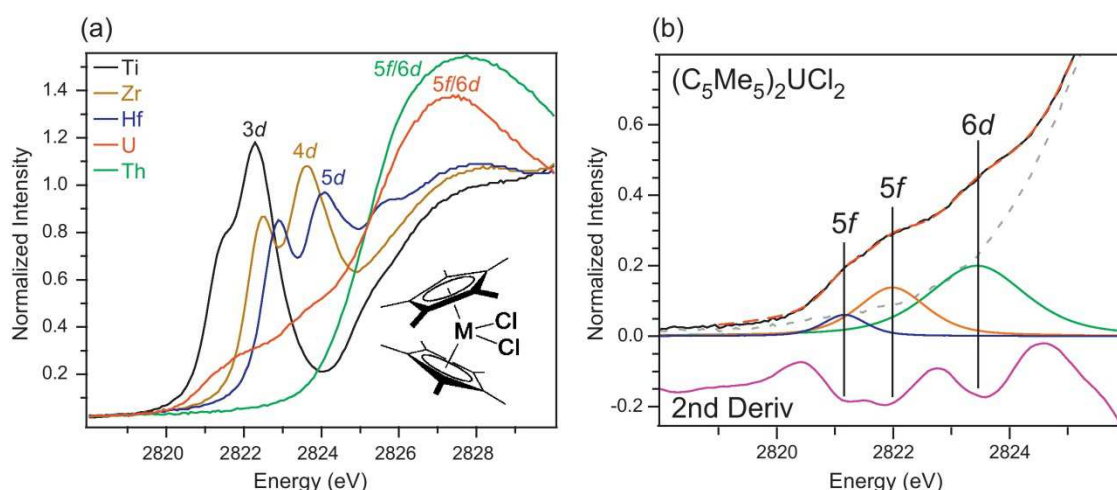
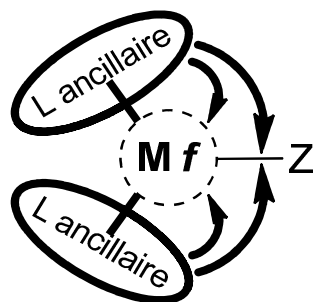


figure 12 : (a) Spectres XAS au seuil K de l'élément Cl des espèces $\text{Cp}^*_2\text{MCl}_2$ (b) spectre XAS au seuil K de l'élément Cl de l'espèce $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ et ses dérivés premières et secondes, faisant apparaître les pics de pré-seuil.^{49,64}

Les ligands Cp^* peuvent être considérés comme ancillaires et ont été substitués dans ces systèmes par leur analogue hydrogéné (Cp, $M = \text{Ti, Zr, Hf}$). Après analyses selon la même technique expérimentale et corrélation avec les calculs théoriques, il a été démontré que cette substitution n'a finalement que très peu d'influence sur la nature des liaisons M–Cl.^{64,65} Toutefois, dans certains systèmes organométalliques, la modulation des propriétés électroniques et/ou stériques des ligands dits ancillaires peut influencer fortement la nature des autres liaisons formées par le métal, mais aussi plus généralement les propriétés physico-chimiques du complexe (réactivité rédox, d'insertion, etc.), comme illustré ci-après.

III Influence des ligands ancillaires sur la réactivité des complexes de métaux *f*



III.1 Paramètres stériques et électroniques

La taille importante des ions lanthanides et actinides et le fait qu'ils forment des liaisons à caractère très fortement ionique avec les ligands qui les coordinent a fait introduire la notion de nombre de coordination stérique.⁶⁶ Ce dernier fait intervenir l'angle de cône du ligand, défini par les sphères de Van Der Waals des atomes le constituant.^{67,68} Le remplissage de la sphère de coordination des métaux *f* était ainsi le critère principal pour expliquer la stabilité des complexes formés, à l'image d'une matrice ionique dans laquelle la taille et la forme des ions régissent son arrangement dans l'espace. Toutefois, Ephritikhine *et al.* ont mis à mal ce modèle après avoir isolé le premier complexe d'uranium portant un seul ligand Cp, $CpU(BH_4)_3$, à partir du précurseur $U(BH_4)_4$.⁶⁹ Ce complexe montre une stabilité exceptionnelle dans des solvants non coordinants ainsi qu'à l'état solide, très inattendue lorsqu'on considère sa sphère de coordination qui se révèle être insaturée, à l'encontre du modèle de l'angle de cône. Par ailleurs, le complexe isostérique $CpUCl_3$, dans lequel les ions chlorures possèdent le même angle de cône que les ions BH_4^- , a été isolé uniquement sous la forme d'adduits de bases de Lewis $CpUCl_3L_2$ ($L = THF, OPPh_3$), satisfaisant quant à lui ce modèle.^{70,71} Ces différences de comportement ont ainsi été attribuées à la donation d'électrons opérée par les ligands tétraborohydrides. Ces ligands illustrent ainsi l'influence des paramètres électroniques des ligands sur les complexes de métaux *f* qu'ils forment, qui peuvent ne pas être négligeables ni ne doivent être négligés devant leur encombrement stérique.

III.2 Influence de la dureté des bases sur les liaisons M–L

Décrire la covalence qui s'opère entre les ligands et les transuraniens (Am, Cm) d'une part et les lanthanides d'autre part est d'une importance cruciale afin de mettre au point des procédés pour la séparation de ces deux familles d'ions métalliques, présentes dans le combustible nucléaire usagé. Comme on a pu le voir précédemment, les actinides participent plus activement aux liaisons métal–ligand qu'ils forment avec leur environnement que les lanthanides, acides de Lewis très durs qui se lient préférentiellement à des bases dures, comme les fonctions oxygénées. Dans ce cadre, beaucoup de composés moléculaires à base de lanthanides et d'actinides trivalents ont été synthétisés avec des ligands relativement mous selon la classification HSAB afin de comprendre puis exacerber la formation de liaisons covalentes préférentiellement avec les actinides. On pourra citer par exemple des études de complexation compétitive de ligands carbènes vis-à-vis d'un mélange de complexes de Ce^{III}

et d' U^{III} ,⁷² d'utilisation de ligands tétra-azotés⁷³ ou soufrés^{74,75} comme extractants sélectifs de l'uranium trivalent vis-à-vis des métaux 4f de rayons ioniques les plus proches. Une affinité plus importante de dérivé du ligand Cp C_5H_4tBu pour l'uranium(III) par rapport au cérium(III) a également été démontrée dans les complexes $[M(C_5H_4tBu)_nI_{3-n}]$ ($n = 2,3$), interprétée par une donation π du ligand vers l'ion actinide, absente pour le Ce^{III} .⁷⁶

La synthèse de composés à base d'ions trivalents 4f et 5f de même rayon ionique permet directement de corrélérer les différences de longueur de liaisons M–L à sa covalence. Récemment, l'équipe de Gaunt a isolé des complexes trivalents d'imidophosphinichalcogénides de formule générale $M[N(EPiPr_2)_2]_3$ (figure 13, **1**), dans lesquels le chalcogène E est S, Se ou Te et les métaux M 4f et 5f forment des paires de même rayon ionique, *i.e* U avec La et Pu avec Ce.^{77–79} Les longueurs des liaisons M–E, mesurées sur les structures à l'état solide obtenues par diffraction des rayons X, sont présentées en tableau 2. La comparaison des complexes isostructuraux d' U^{III}/La^{III} d'une part et de Pu^{III}/Ce^{III} d'autre part révèle une tendance nette de liaisons An–E plus courtes que les liaisons Ln–E. On notera également que cette différence de longueurs de liaisons est la plus importante lorsqu'on considère le chalcogène le plus mou, Te. Ces résultats ont été interprétés comme des signes du degré de covalence des actinides trivalents avec des ligands de type mou plus important que pour les analogues lanthanidiques. Cette tendance a été confirmée par des calculs théoriques qui ont mis en lumière la participation des orbitales 5f et 6d de l'ion actinide dans les liaisons An–E, à l'opposé des liaisons Ln–E quasi exclusivement ioniques.⁸⁰ L'affinité plus importante des donneurs « mous » vis-à-vis des actinides trivalents par rapport aux lanthanides est au cœur de stratégies actuelles pour mettre au point des extractants efficaces et sélectifs des transuraniens Am^{III} et Cm^{III} des combustibles nucléaires usagés, notamment avec des bases polyazotées^{73,81–84} ou soufrées.⁸⁵

Composé	Liaison	Dist. Moy. (Å)	Différence (Å)
$U[N(S=PiPr_2)_2]_3$	U–S	2.854(7)	–
$La[N(S=PiPr_2)_2]_3$	La–S	2.892(1)	0.038(7)
$Pu[N(S=PiPr_2)_2]_3$	Pu–S	2.819(3)	–
$Ce[N(S=PiPr_2)_2]_3$	Ce–S	2.864(2)	0.045(4)
$U[N(Se=PiPr_2)_2]_3$	U–Se	2.964(7)	–
$La[N(Se=PiPr_2)_2]_3$	La–Se	3.019(3)	0.055(8)
$Pu[N(Se=PiPr_2)_2]_3$	Pu–Se	2.917(4)	–
$U[N(Te=PiPr_2)_2]_3$	U–Te	3.164(2)	–
$La[N(Te=PiPr_2)_2]_3$	La–Te	3.224(3)	0.060(4)
$Pu[N(Te=PiPr_2)_2]_3$	Pu–Te	3.123(3)	–
$Ce[N(Te=PiPr_2)_2]_3$	Ce–Te	3.182(1)	0.059(3)

tableau 2 : Comparaison des distances M–E dans les complexes $M[N(EPiPr_2)_2]_3$ **1**

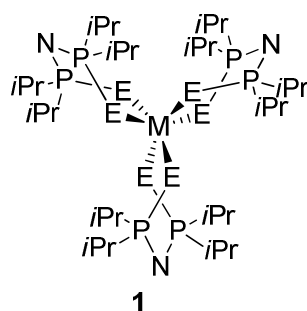


figure 13 : Représentation de l'espèce $M[N(EPr_2)_2]_3$ **1**

III.3 Influence de l'encombrement stérique des ligands sur les polyèdres de coordination des complexes de métaux *f*

L'optimisation des paramètres géométriques des ligands est l'un des leviers pour moduler l'environnement de coordination des complexes de métaux *f*. Par exemple, l'espèce $M[N(EPr_2)_2]_3$ vue précédemment a été modulée selon le groupement R porté par les atomes de phosphore, caractérisé tantôt par le groupement encombré *isopropyle* (figure 14, **1**), tantôt par le groupe phényle (**2**). L'influence de la congestion stérique sur la sphère de coordination du métal est alors très nette : ce dernier est hexacoordiné pour $R = iPr$, tandis qu'une coordination entre l'azote et le métal est rendue possible avec un encombrement moindre ($R = Ph$), stabilisant un ion métallique nonacoordiné. Par ailleurs, l'angle de morsure E–M–E permet également de discriminer ces deux environnements selon le chalcogène E considéré, à $R = Ph$ fixe. Un angle trop faible ($E = O$) ne permet pas une proximité suffisante entre l'azote et le centre métallique, tandis qu'à l'inverse une trop grande ouverture ($E = Te$) ferait s'étirer trop fortement le squelette P–N–P pour stabiliser un ion métallique nonacoordiné. Cet environnement n'est ainsi accessible que pour des valeurs intermédiaires, pour $E = S$ ou Se.

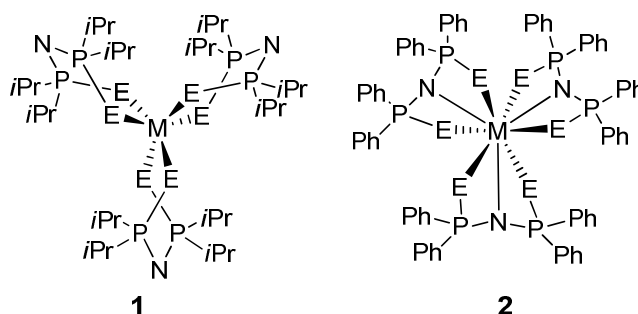


figure 14 : Représentation de l'espèce $M[N(EPr_2)_2]_3$ **1** et $M[N(EPh_2)_2]_3$ **2**

III.4 Influence de l'encombrement stérique sur la stabilisation d'espèces réactives

Les petites molécules contenant du carbone telles que le méthane ou le dioxyde de carbone, bon marché et abondamment disponibles, représentent une matière première de choix pour synthétiser les produits chimiques aujourd'hui issus de l'industrie du pétrole.^{86,87} Toutefois, une source d'électrons est nécessaire pour rompre la robustesse thermodynamique des liaisons qui les composent. Des complexes riches en électron, tels que ceux de l'uranium trivalent ont déjà prouvé leur efficacité dans l'activation de ces molécules, notamment le

CO₂.⁸⁸ Meyer *et al.* ont mis au point un complexe à base de ligands triazacyclononane portant trois bras phénolates pendants dont l'encombrement stérique est facilement ajustable (**1-R**, R = *t*Bu, Ad, schéma 1).⁸⁹ Dans les deux cas, ces complexes de l'U^{III} permettent la coordination d'une molécule de CO₂ à l'uranium avant que ce dernier ne transfère un électron au nouveau ligand entrant. Le radical CO₂^{•-} étant très réactif, le travail d'ingénierie moléculaire sur le groupement pendant R a permis, ou non, de l'encapsuler, formant ainsi un complexe unique κ¹-OCO d'uranium(IV) en maximisant la pression stérique du complexe *via* l'emploi de groupement adamantyle (**2-Ad**).⁹ Lorsque celle-ci n'est pas assez forte (**2-*t*Bu**), le radical peut capter un électron d'un autre complexe d'uranium(III) pour former une espèce dimérique [U^{IV}]-O-[U^{IV}] avec libération de monoxyde de carbone.⁸⁹

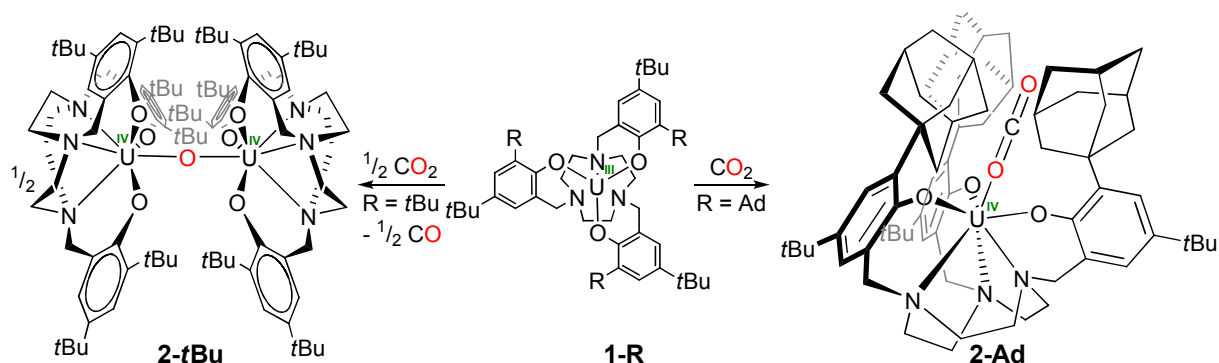


schéma 1 : Réactivité des complexes triazacyclononanetriphénolate d'uranium(III) **1-R** avec le dioxyde de carbone

III.5 Influence des ligands ancillaires sur la nature et la réactivité des liaisons M–Z

III.5.1 Réactions de métathèse de liaisons σ et/ou π – formation de liaisons multiples

La plateforme réactive de l'U^{III} **1-*t*Bu**, noté LU^{III} par la suite, a pu être engagée dans des réactions de réduction avec divers substrats, notamment avec des azotures organiques RN₃ (R = 2,4,6-triméthylphényle (mésityl), triméthylsilyl (TMS)), formant alors des complexes imidure de l'U^V de formule LU^VNR (schéma 2).^{90,91} La congestion stérique induite par le ligand L³⁻ très encombré influe sur l'angle U–N–R des espèces **3-*t*Bu** et **4-*t*Bu**. Le groupement TMS, de symétrie cylindrique, s'adapte très bien à la cavité du complexe LU créée par les groupements *t*Bu qu'il porte, ce qui permet un recouvrement optimal des orbitales du complexe de l'U^{III} d'une part et d'un fragment nitrène d'autre part. Une liaison σ et deux de type π sont ainsi établies entre l'uranium et l'azote de **3-*t*Bu**, comme illustrée par la quasi linéarité du fragment U–N–Si. Lorsqu'on considère le groupement mésityle, encombré en *ortho* de l'azote par des méthyles, une gêne stérique s'établit entre lui et les groupes *t*Bu du ligand, l'obligeant à se positionner de manière coudée (angle U–N–C de 154.7(8) ° *vs* 173.7(3) ° pour **3-*t*Bu**). Cette déviation à la linéarité diminue ainsi le degré de covalence de la liaison U–N par affaiblissement du recouvrement de type π entre ces deux atomes, illustré par l'allongement de la liaison U–N (2.047(8) *vs* 1.989(5) Å pour **3-*t*Bu**). Cette géométrie coudée peut aussi être contrainte pour R = TMS lorsqu'on part du complexe de l'U^{III} portant des groupements adamantyles plus encombrants que ceux de type *t*Bu.

La fragilité plus importante de la liaison U–N dans **4-*t*Bu** est synonyme d’une plus forte réactivité du fragment nitrène, notamment vis-à-vis d’accepteurs de type π , de symétrie adaptée. **4-*t*Bu** réagit ainsi immédiatement avec le dioxyde de carbone pour générer le complexe de l’U^V mono-oxo terminal **5-*t*Bu**, alors que **3-*t*Bu** est inerte dans les mêmes conditions. Un mécanisme de métathèse de liaisons est proposé pour expliquer la formation de cette espèce et de l’isocyanate RN=C=O, similaire à celle des oléfines (schéma 3). Le ligand L a donc contraint le fragment nitrène à adopter une symétrie coudée, l’orbitale moléculaire de symétrie π qu’il partage avec l’uranium étant ainsi plus localisée sur l’azote, assez nucléophile pour permettre l’approche d’un π -accepteur et initier les réactions de métathèse qui s’en sont suivies.

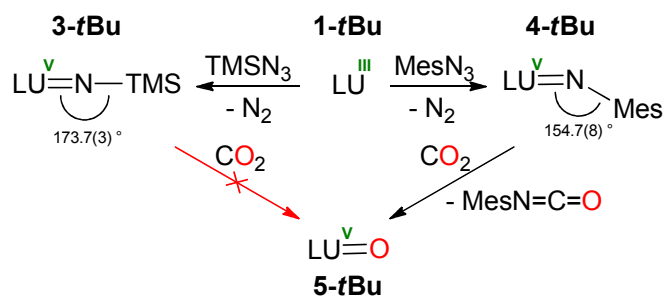


schéma 2 : Réactivité du complexe de l’U^{III} **1-*t*Bu** avec des azotures organiques, puis réactivité des produits formés avec le dioxyde de carbone

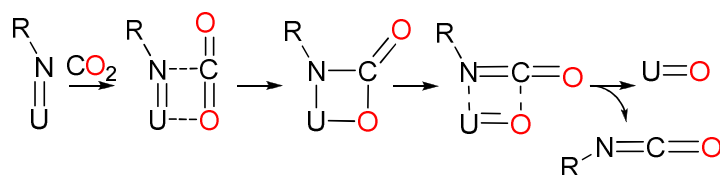


schéma 3 : Mécanisme de cycloaddition [2+2] proposé pour la formation de **5-*t*Bu**

III.5.2 Réactions d’insertion

Les complexes organométalliques de lanthanides du type Cp^{*}₂LnR (R = H, CH(TMS)₂, N(TMS)₂) sont des catalyseurs très efficaces de réactions de polymérisation d’oléfines, en particulier l’éthylène.^{92,93} Ils mettent en jeu des réactions d’insertion de liaison σ Ln–H et Ln–C dans des liaisons π C=C. La même stratégie a été étudiée par Marks *et al.* pour l’insertion de liaison σ Ln–N, dans des réactions d’hydroamination d’oléfines, en mettant en lumière le rôle prépondérant du choix des ligands ancillaires sur les performances du catalyseur étudié, illustré en schéma 4.^{94,95} En effet, le complexe **A**, très encombré stériquement à cause des deux ligands Cp^{*}, est inefficace pour effectuer la première étape d’insertion de la liaison Ln–N par manque de possibilité d’approche de la liaison C=C vers l’ion métallique. L’apport du ligand ponté ansa dans **B** permet d’ouvrir la sphère de coordination du lutétium et autorise l’approche de la fonction alcène réactive, mettant ainsi en exergue l’influence critique de l’encombrement stérique du ligand ancillaire.

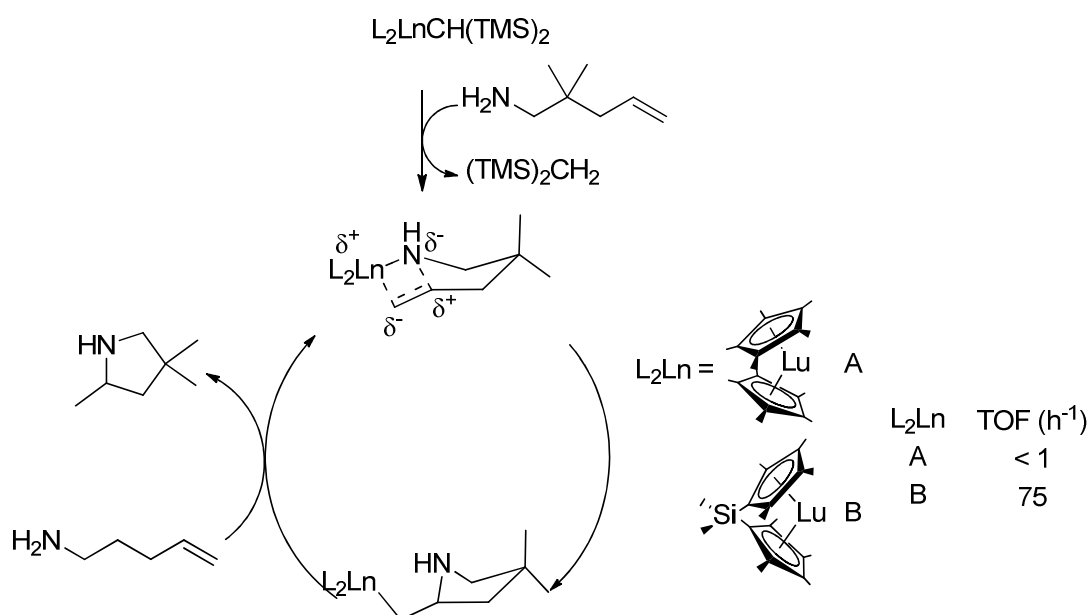


schéma 4 : Cycle catalytique d'hydroamination intramoléculaire catalysée par les complexes de Lu^{III} **A** et **B** (0.4 mol%) et TOF (Turn-Over Frequency) correspondants

III.6 Influence des ligands ancillaires sur les propriétés rédox des métaux *f*

La découverte par Kagan d'une préparation simple de SmI_2 ,^{26,96} ainsi que l'isolement du premier complexe organo-soluble $Cp^*_2Sm(THF)_2$ par Evans,⁹⁷ ont permis l'essor de la chimie des lanthanides divalents comme réducteurs monoélectroniques. De nombreuses applications en synthèse organique,⁹⁸ en polymérisation⁹⁹ ou pour activer de petites molécules¹⁰⁰ ont ainsi été mises à jour dans le cas de complexes du Sm^{II} . Toutefois, les complexes organométalliques du samarium divalent ne réagissent pas toujours de manière reproductible et/ou compréhensible, voire mènent uniquement à des produits de dégradation.¹⁰¹ Dans le cas des lanthanides trivalents, leurs propriétés chimiques très voisines et la graduation relativement constante de la contraction de leur rayon ionique (pas de 0,01-0,02 Å) permettent une optimisation de systèmes catalytiques par changement de l'ion métallique. Avoir une démarche analogue pour les lanthanides divalents serait un atout très valorisable pour mieux contrôler la réactivité des complexes de lanthanides divalents. Cette stratégie reste toutefois confrontée à un problème majeur. Jusqu'à très récemment, il n'existait que cinq autres complexes de lanthanides divalents, regroupés en deux catégories. D'un côté ceux des ions Eu^{II} et Yb^{II} plus facilement stabilisés car moins réducteurs que le Sm^{II} ($E^0 = -0.35(Eu), -1.15(Yb), -1.55(Sm)$ V vs ENH). Les trois autres ions divalents ayant un potentiel standard de réduction directement plus bas que celui de Sm, donc très réactifs, ont été par la suite également stabilisés ($E^0 = -2.3(Tm), -2.5(Dy), -2.6(Nd)$ V vs ENH).¹⁰² On notera que Lappert¹⁰³ puis Evans¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ ont synthétisé des complexes de La^{II} puis Ho^{II} , Er^{II} , Pr^{II} , Gd^{II} , Tb^{II} , Lu^{II} et Y^{II} à partir des analogues trivalents Cp^*_3Ln ($Cp^* = 1,3-(SiMe_3)_2C_5H_3$) par réduction au moyen de graphite de potassium en présence d'éther-couronne ou de cryptand. Ces complexes sont limités à ce système de ligands ancillaires particulier. On remarquera que chaque potentiel de réduction est très nettement différent, les lanthanides divalents ayant par conséquent des réactivités très distinctes les uns des autres. La substitution du centre métallique pour optimiser finement la réactivité d'un complexe organométallique de

lanthanide divalent n'est donc pas viable. A la place, une modulation plus fine de la réactivité de ces complexes, comme avec le Sm^{II} , a été envisagée *via* l'emploi de ligands ancillaires particulièrement bien adaptés.

En effet, le complexe de samarium trivalent Cp^*_3Sm ,^{107,108} fortement encombré, a montré des propriétés réductrices vis-à-vis de divers substrats¹⁰⁹ similaires à la réactivité de l'analogue de Sm^{II} , Cp^*_2Sm (schéma 5, éq. 1).¹¹⁰ Ces réactions mettent en lumière le pouvoir réducteur joué par les ligands dans le complexe de Sm^{III} , *via* la production concomitante du produit d'oxydation Cp^*-Cp^* . Par ailleurs, Evans a montré que ces propriétés réductrices, basées sur le ligand, étaient couplées à un encombrement stérique particulièrement important autour du samarium trivalent. Caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons X, le composé Cp^*_3Sm montre des distances entre l'ion samarium et le centroïde des ligands Cp^* plus longues de 0.1 Å que celles présentes dans d'autres composés plus conventionnels,¹¹¹ ce qui pourrait expliquer la réactivité des ligands $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ dans ce complexe. L'absence de réactivité réductrice du complexe *ansa* $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{SmCp}^*$ (éq. 2), dans lequel la présence du ligand ponté laisse plus de place au ligand Cp^* lié à l'ion métallique selon une distance de liaison plus classique, est un argument supplémentaire en faveur d'une réduction induite par l'encombrement stérique du ligand. Cette stratégie (*Sterically Induced Reduction, SIR*)¹¹² a été étendue à d'autres lanthanides, comme le lanthane, qui ne possède pas, sauf pour l'unique exemple cité plus haut, de degré d'oxydation +II stable. Le complexe Cp^*_3La ainsi formé réduit également les composés Ph_3PE , confirmant ainsi le concept SIR, tout en montrant une réactivité inattendue (éq.3), c'est-à-dire une réduction monoélectronique de l'élément Se en $\frac{1}{2}[(\text{Se})_2^{2-}]$, tandis qu'elle était biélectronique pour l'analogue de Sm^{III} (vers Se^{2-}). Les propriétés réductrices de complexes encombrés de lanthanides sont ainsi modulables, et selon l'encombrement des ligands et selon la taille de l'ion lanthanide. Cette stratégie reste toutefois limitée à la synthèse de complexes de lanthanides trivalents stabilisés par des ligands très encombrés et potentiellement réducteurs, pas toujours accessibles.

On notera également que les processus d'oxydo-réduction centrés sur le métal peuvent être influencés par leur sphère de coordination. Le pouvoir réducteur du samarium divalent peut ainsi être modulé selon la présence ou non de bases de Lewis (par exemple de type HMPA).^{113,114} L'environnement électronique des ligands a aussi un effet sur ces propriétés, comme par exemple dans les complexes *ansa* développés par Marks *et al.* $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{UCl}_2$ et $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{UCl}_2$, dans lesquels la substitution d'un noyau Cp est modulée. La présence de groupements alkyls, électrodonneurs, augmente ainsi le potentiel de réduction du couple $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ ($E_{1/2} = -0.66$ (C_5Me_4), -0.42 V (C_5H_4) vs $\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$).¹¹⁵ L'introduction d'un atome de phosphore dans le squelette Cp^* , créant la classe des ligands phospholyls moins π donneurs, illustre également l'importance du choix des ligands pour contrôler finement les propriétés rédox des métaux *f*, comme avec l'uranium(IV).¹¹⁶

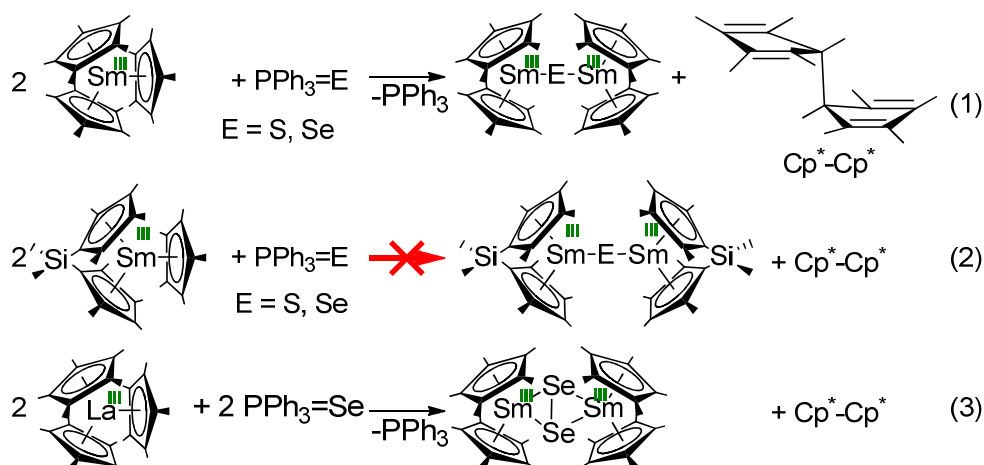


schéma 5 : Réduction induite par l'encombrement stérique de ligands par des complexes de samarium et de lanthane trivalents

Conclusion

Deux leviers majeurs conditionnent les propriétés des liaisons que développent les métaux *f* avec leur environnement, et donc leur réactivité :

- L'ion lanthanide, acide de Lewis dur, possède des orbitales 4f très peu diffuses, localisées dans la zone de cœur de l'élément, et est donc très peu sensible à l'environnement électronique qui l'entoure, les liaisons qu'il forme avec les ligands étant très fortement ioniques. Ainsi, à champ de ligands fixe, la modulation de la taille de l'ion métallique, décroissante globalement par pas de 0.01-0.02 Å de métal à métal à numéro atomique croissant, est une option valable pour optimiser la réactivité d'architectures basées sur de tels métaux. L'ion actinide de début de série développe des orbitales 5f plus accessibles pour interagir avec celles des ligands et ainsi induire une proportion parfois non négligeable de covalence, jusqu'à former des liaisons multiples avec certains ligands, réactivité comparable à celle des métaux de transition. En outre l'accès à plusieurs degrés d'oxydation permet d'envisager des processus mettant en jeu des échanges multielectroniques uniques parmi les éléments *f*. Les actinides de fin de série, hautement radioactifs, possèdent quant à eux des propriétés relativement proches de celles des lanthanides.

- Les ligands ancillaires permettent de moduler finement les interactions que les métaux *f* peuvent établir avec leur environnement. L'encombrement stérique est le paramètre majeur permettant de contrôler la sphère de coordination autour de l'ion métallique, de stabiliser des espèces réactives ou encore induire, ou non, des réactions d'insertion ou de métathèse de liaisons σ et/ou π avec divers substrats en modulant la participation des orbitales métalliques dans les liaisons réactives M-Z. L'environnement électronique des ligands ancillaires n'est toutefois pas à négliger, surtout pour les actinides de début de série, et permet de moduler plus finement les propriétés rédox des complexes ainsi formés.

Positionnement du sujet

Le travail d'ingénierie moléculaire autour des ligands ancillaires est crucial dans la chimie de tous les métaux, tant les paramètres stériques et électroniques de ces ligands influent sur la réactivité des complexes métalliques formés. Conjuguée aux propriétés intrinsèques originales des métaux *f*, leur optimisation permet d'accéder à des réactivités nouvelles, parfois très étonnantes par comparaison avec leurs analogues des métaux de transition.

Historiquement, le développement de la chimie des métaux *f* a été intimement liée à celle impliquant les ligands de type Cp, omniprésents depuis le premier complexe d'actinide isolé par Wilkinson, Cp_3UCl ,¹¹⁷ et faisant encore l'objet de nombreuses recherches académiques, *via* l'apport de nombreuses modifications au noyau Cp original (ligands Cp^* , de type ansa, etc.).¹¹⁸

Parallèlement, la recherche de ligands dont l'architecture serait la plus ajustable, tant d'un point de vue électronique que stérique, a apportée plusieurs solutions alternatives à la prédominance des ligands Cp. Les métaux *f* étant principalement des acides durs et de grand rayon ionique, de tels ligands sont souvent articulés autour de bases de Lewis dures, azotées et/ou oxygénées. S'est ainsi développée la famille des ligands *N,N* et *N,O* pinceurs (figure 15), dans lesquels d'une part la polydentité permet la stabilisation des ions lanthanides et actinides, de rayon ionique large, et d'autre part la charge négative souvent plurielle stabilise des ions développant des liaisons à caractère majoritairement ionique.

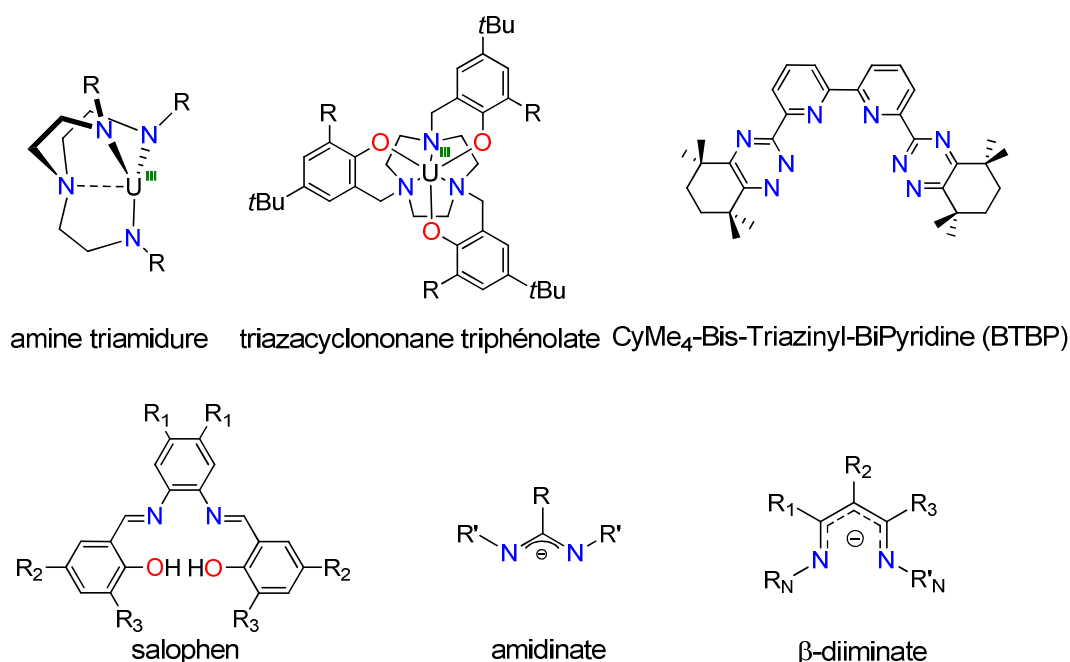


figure 15 : Exemples de ligands *N,N* et *N,O* pinceurs utilisés avec les métaux *f*

On pourra citer de manière non exhaustive les amines tertiaires fonctionnalisées par des groupes amidures permettant de stabiliser des nitrures d'uranium(VI),¹¹⁹ ou par des phénolates (*vide supra*).¹²⁰ Des donneurs neutres moins durs, tels que dans les molécules de type BTBP, sont envisagés pour la séparation sélective des transuraniens vis-à-vis des

lanthanides trivalents, processus important lors du retraitement du combustible nucléaire usagé.⁸³ Des structures de type salophen permettent par exemple à des complexes de lanthanides trivalents d'accéder à des processus multiélectroniques, centrés sur les ligands.¹²¹ Les amidinates sont des ligands largement employés dans des complexes de lanthanides pour la catalyse de polymérisation par exemple, grâce à la souplesse de modification de leur squelette.¹²²

Notre attention s'est portée plus particulièrement sur la famille des β -diiminates. Leur squelette, couramment noté NacNac, possède cinq positions facilement fonctionnalisables, en plus d'être généralement aisément synthétisés *via* une double condensation d'amines primaires sur une β -dicétone. Ces propriétés attrayantes ont contribué à la popularité des ligands β -diiminates, dont l'espèce la plus représentative est sans doute l'anion $[(2,6\text{-di}i\text{PrPh})\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{C}]^-$ (figure 16), qu'on retrouve comme ligand ancillaire tant avec les métaux de transition que les métaux *f*, et ce dans de nombreux domaines d'applications. Ce ligand L^- a ainsi permis de stabiliser des liaisons métal-métal à des degrés d'oxydation non usuels ($\text{Mg}^{\text{I}}\text{-Mg}^{\text{I}}$, Stasch).¹²³ Son encombrement stérique est par ailleurs adéquat pour synthétiser des complexes insaturés capables d'activer des petites molécules dans des complexes de Ni^{I} (Driess)¹²⁴ ou de Fe^{II} (Holland)¹²⁵ ou prompts à être actifs en catalyse pour polymériser tant des alcènes (éthylène par $[\text{L}_2\text{Ni}^{\text{II}}]$, Arthur)¹²⁶ que des monomères polaires (lactides par $[\text{L}_2\text{Zn}^{\text{II}}]$, Coates).¹²⁷ En outre, l'emploi d'un β -diiminate plus léger, notamment en remplaçant les groupements portés par les atomes d'azote (notés R_N) par des *isopropyles*, permet la synthèse de complexes volatiles, employés dans des techniques de dépôt métallique par voie chimique à l'aide ou non de co-réactif (Cu, Rheingold),¹²⁸ ou pour le greffage d'halogénures métalliques (de type CaF_2 par exemple) sur des surface de silice (Roesky).¹²⁹

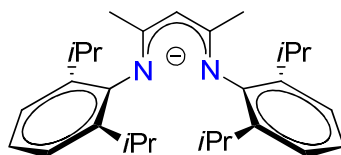


figure 16 : Ligand $[(2,6\text{-di}i\text{PrPh})\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{C}]^-$, noté L^-

Plusieurs modifications ont été apportées au squelette NacNac pour s'adapter aux contraintes qu'implique l'usage des ions lanthanides et actinides, notamment en augmentant la denticité de ces ligands par l'apport de bases de Lewis, azotées ou oxygénées, sur les groupements R_N (figure 17). Des fonctions éther (méthoxy) ont permis de stabiliser des complexes d'yttrium coordonné par un ligand β -diiminate tri- (**A**)¹³⁰ ou tétradente (**B**),¹³¹ actifs en polymérisation du lactide.¹³² Dans le même ordre d'idée, des fonctions amines tertiaires ont été greffées au squelette NacNac pour créer des ligands tétradentes (**C**)¹³³⁻¹³⁶ capables de stabiliser des ions lanthanides dans des complexes également actifs en catalyse.¹³⁷

Le greffage de fonctions anioniques permettrait de stabiliser des ions métalliques à haut degré d'oxydation, comme l'uranium hexavalent par exemple. Étonnamment, très peu d'exemples de ligands β -diiminate polyanioniques ont été rapportés dans la littérature. Ils sont exactement au nombre de quatre (figure 18). Les deux premiers représentants sont les ligands **I** et **II**. Le ligand **I**, synthétisé par Bertrand *et al.* en 1974 est trianionique, fonctionnalisé par deux fonctions alcoolates, mais a été généré dans la sphère de coordination du Co^{III} , synthèse non transposable à d'autres métaux, et donc d'un intérêt limité.¹³⁸ Il a fallu attendre 2009 pour

voir apparaître la synthèse d'un proligand dianionique, **II**, fonctionnalisé par une fonction amidure. Trois espèces ont pu être synthétisées en faisant varier le groupement pendant R, qui doit nécessairement être très encombré, au risque de rendre la synthèse non viable.¹³⁹ En novembre dernier, Itoh a publié la synthèse du proligand H₃L **III**, issu d'une double transamidification formelle astucieuse, générant une espèce possédant un groupement nitro sur son carbone central, fonction d'une importance capitale, puisque son absence rend cette synthèse non viable, limitant de fait le squelette β-dicétone de départ accessible.¹⁴⁰ Enfin, en mars 2013, le proligand H₂L' **IV** a été obtenu par l'équipe de Storr par condensation d'une amine-énamine déjà préformée sur une orthoquinone, la formation du cycle benzoxazole ainsi que l'absence de deux équivalents d'hydruide réducteurs pourtant nécessaires à la réaction restant inexplicables.¹⁴¹

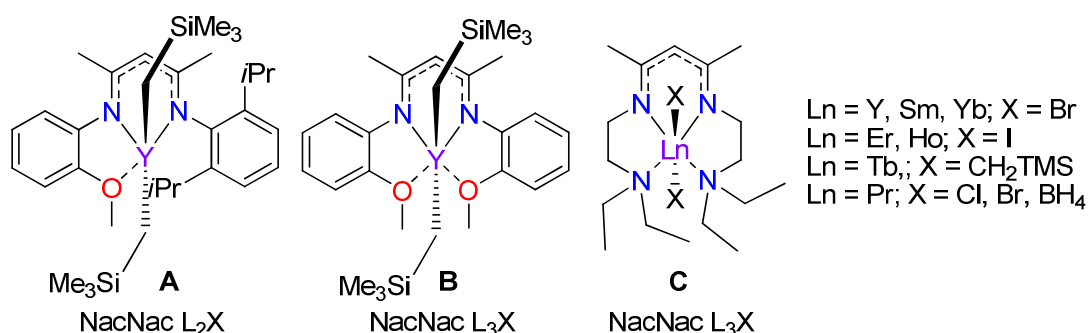


figure 17 : Exemple de complexes de terres rares stabilisés par un ligand β-diiminate fonctionnalisé par une (des) base(s) de Lewis neutre(s)

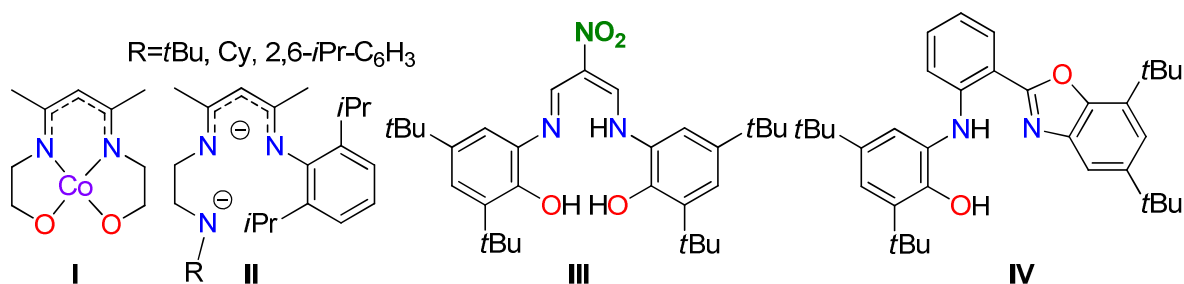


figure 18 : Ligands et proligands Nacnac polyanioniques

Présentation du sujet

Afin d'une part de synthétiser des complexes métalliques de hauts degrés d'oxydation, notamment d'actinides tétra-, penta- et hexavalents, et d'autre part de comprendre l'étonnante pauvreté de la chimie des ligands de type β -diiminate polyanioniques, plusieurs molécules cibles feront l'objet de ce travail, fonctionnalisées par une ou deux fonctions phénolate(s) (figure 19). Un soin tout particulier sera apporté à la compréhension du mécanisme de formation de tels composés pour mieux comprendre les écueils inhérents à cette chimie et ainsi lever les obstacles qui limitent aujourd'hui la chimie de fonctionnalisation des squelettes β -diiminates.

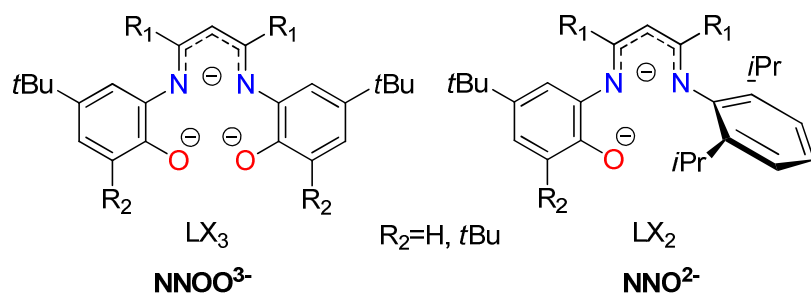


figure 19 : Ligands NacNac tri- et dianioniques visés dans cette étude

L'incorporation d'un groupement phénolate en *ortho* du squelette NacNac permet en outre l'obtention d'un (ou deux) motif(s) amidurephénolate(s), analogue(s) semiazoté(s) des catécholates et bien connus pour leurs propriétés rédox-actives (schéma 6).¹⁴¹ Ils sont en effet potentiellement capables de soutenir une chimie rédox multiélectronique novatrice avec les lanthanides et les actinides, basée sur les ligands et non plus sur le métal.

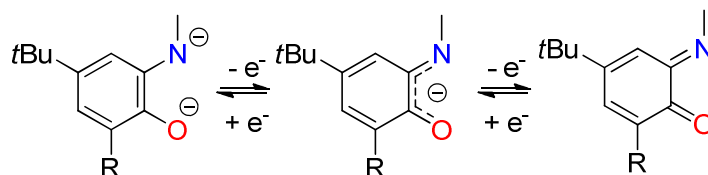


schéma 6 : Propriétés rédox des amidurephénolates

La chimie de coordination de ces ligands sera alors explorée vis-à-vis des lanthanides et des actinides, en modulant le motif R (H ou *t*Bu) afin d'évaluer l'influence de l'encombrement stérique du ligand sur les complexes formés. On choisira alors les espèces d'intérêt pour leur réactivité, comme par exemple celle escompté des complexes de type (NNOO)AnX et (NNO)LnX (figure 20) dans lesquels la liaison M–X pourrait être mise à profit dans des réactions de catalyse de polymérisation.

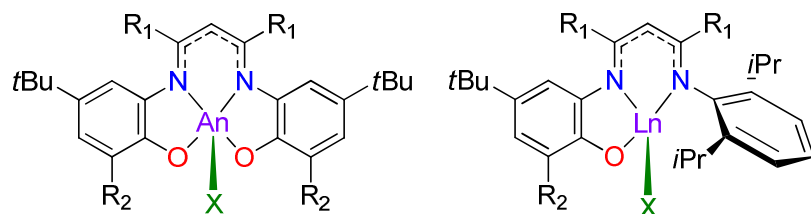


figure 20 : Exemple d'espèces d'intérêt, (NNOO)AnX et (NNO)LnX

Références

- (1) Kaltsoyannis, N. *The f elements*; Oxford University Press: New York, 1999.
- (2) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
- (3) Seaborg, G. T. *The elements beyond uranium*; Wiley: New York, 1990.
- (4) Kagan, H. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1805–1806.
- (5) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210–6210.
- (6) Haber, T.; Bosch, F. Ammonia synthesis from dihydrogen and dinitrogen. DE229126 (C), June 15, 1909.
- (7) Roussel, P.; Errington, W.; Kaltsoyannis, N.; Scott, P. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 69–74.
- (8) Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9352–9353.
- (9) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2004**, *305*, 1757–1759.
- (10) Hayes, C. E.; Sarazin, Y.; Katz, M. J.; Carpentier, J.-F.; Leznoff, D. B. *Organometallics* **2013**, *32*, 1183–1192.
- (11) Evans, W. J.; Davis, B. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.
- (12) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. *Chem. Rev.* **2013**.
- (13) Laurent, S.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. *Q. J. Nucl. Med. Mol. Im.* **2009**, *53*, 586–603.
- (14) Wang, X.; Yang, Y.-L.; Wang, P.; Li, L.; Fan, R.-Q.; Cao, W.-W.; Yang, B.; Wang, H.; Liu, J.-Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10619.
- (15) Botta, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 399–407.
- (16) Emsley, J. *Les Eléments chimiques*; Polytechnica: Paris, 1993.
- (17) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Rigsbee, J. T.; Fragala, I. L.; Ciliberto, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7786–7788.
- (18) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Jenson, C. H.; Rigsbee, J. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 5169–5175.
- (19) Kilimann, U.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1618–1621.
- (20) Schreckenbach, G.; Hay, P. J.; Martin, R. L. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 70–90.
- (21) Worden, E. F.; Blaise, J.; Fred, M.; Trautmann, N.; Wyart, J.-F. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Netherlands, 2011, 1836–1892.
- (22) Bursten, B. E.; Rhodes, L. F.; Strittmatter, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2756–2758.
- (23) Morss, L. R. “Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum, and the Lanthanide Elements and Ions,” *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
- (24) Meyer, G. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107.
- (25) Meyer, G.; Gerlitzki, N.; Hammerich, S. *J. Alloy. Compd.* **2004**, *380*, 71–78.
- (26) Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- (27) Kagan, H. B.; Namy, J. L. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573–6614.
- (28) Momin, A.; Bonnet, F.; Visseaux, M.; Maron, L.; Takats, J.; Ferguson, M. J.; Goff, X.-F. L.; Nief, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12203–12205.
- (29) Burin, M. E.; Smirnova, M. V.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Bochkarev, M. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 351–356.
- (30) Evans, W. J.; Giarikos, D. G.; Allen, N. T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4256–4257.
- (31) Heyes Actinide Oxidation States <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyas/LanthAct/A7.html>.
- (32) Raymond, K. N.; Wellman, D. L.; Sgarlata, C.; Hill, A. P. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 849–852.
- (33) Clavaguéra, C.; Dognon, J.-P.; Pykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 8–12.
- (34) Kaltsoyannis, N.; Hay, P. J.; Li, J.; Blaudeau, J.-P.; Bursten, B. E. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Netherlands, 2006, 1893–2012.
- (35) Heitler, W.; London, F. *Z. Phys* **1927**, *44*.
- (36) Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412.
- (37) Diamond, R. M.; Street, K.; Seaborg, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1461–1469.
- (38) Thompson, S. G.; Harvey, B. G.; Choppin, G. R.; Seaborg, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6229–6236.
- (39) Delle Site, A.; Baybarz, R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2201–2233.
- (40) Solomon, E. I. *Comment. Inorg. Chem.* **1984**, *3*, 230–238.
- (41) Penfield, K. W.; Gewirth, A. A.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4519–4529.
- (42) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*; Oxford University Press: Oxford, 2012.
- (43) Blake, P. C.; Edelstein, N. M.; Hitchcock, P. B.; Kot, W. K.; Lappert, M. F.; Shalimoff, G. V.; Tian, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 124–129.
- (44) Clark, J. P.; Green, J. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 505–508.
- (45) Brennan, J. G.; Green, J. C.; Redfern, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2373–2377.
- (46) Solomon, E. I.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Dey, A.; Szilagyi, R. K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 97–129.
- (47) Lowery, M. D.; Guckert, J. A.; Gebhard, M. S.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3012–3013.

- (48) Denning, R. G.; Green, J. C.; Hutchings, T. E.; Dallera, C.; Tagliaferri, A.; Giarda, K.; Brookes, N. B.; Braicovich, L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8008–8020.
- (49) Kozimor, S. A.; Yang, P.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Martin, R. L.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12125–12136.
- (50) Minasian, S. G.; Keith, J. M.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Kozimor, S. A.; Martin, R. L.; Schwarz, D. E.; Shuh, D. K.; Wagner, G. L.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E.; Yang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5586–5597.
- (51) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406.
- (52) Burns, C. J.; Bursten, B. E. *Comment. Inorg. Chem.* **1989**, *9*, 61–93.
- (53) Choppin, G. R. *J. Alloy. Compd.* **2002**, *344*, 55–59.
- (54) Denning, R. G. *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*; Springer: Berlin Heidelberg, 1992, 215–276.
- (55) Denning, R. G. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4125–4143.
- (56) Templeton, D. H.; Templeton, L. K. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, *38*, 62–67.
- (57) Fischer, R. D. *Theor. Chim. Acta* **1963**, *1*, 418.
- (58) Boerrigter, P. M.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Chem. Phys.* **1988**, *122*, 357–374.
- (59) Kaltsoyannis, N.; Bursten, B. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 19–33.
- (60) Blake, P. C.; Lappert, M. F.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1148–1149.
- (61) Zalkin, A.; Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 2104–2106.
- (62) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1069–1085.
- (63) Kirker, I.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2010**, *40*, 124–131.
- (64) Kozimor, S. A.; Yang, P.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Burns, C. J.; Christensen, C. N.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Hay, P. J.; Lezama, J. S.; Martin, R. L.; Schwarz, D. E.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5365–5371.
- (65) DeBeer George, S.; Brant, P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 667–674.
- (66) Marçalo, J.; De Matos, A. P. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2431–2437.
- (67) Bagnall, K. W.; Xing-fu, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1365–1369.
- (68) Xi-Zhang, F.; Ao-Ling, G.; Ying-Ting, X.; Xing-Fu, L.; Peng-Nian, S. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1041–1048.
- (69) Baudry, D.; Charpin, P.; Ephritikhine, M.; Folcher, G.; Lambard, J.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1553–1554.
- (70) Bombieri, G.; de Paoli, G.; Del Prà, A.; Bagnall, K. W. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 359–361.
- (71) Bagnall, K. W.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Paoli, G. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 67–73.
- (72) Mehdoui, T.; Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2860–2862.
- (73) Berthet, J.-C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 369–379.
- (74) Roger, M.; Belkhir, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33–42.
- (75) Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790–8802.
- (76) Mehdoui, T.; Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 1263–1272.
- (77) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29–41.
- (78) Gaunt, A. J.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1638–1641.
- (79) Gaunt, A. J.; Neu, M. P. *C.R. Chim.* **2010**, *13*, 821–831.
- (80) Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Gaunt, A. J.; Neu, M. P. *J. Alloy. Compd.* **2007**, *444–445*, 369–375.
- (81) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Foreman, M. R. S.; Ephritikhine, M. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 189–197.
- (82) Whittaker, D. M.; Griffiths, T. L.; Helliwell, M.; Swinburne, A. N.; Natrajan, L. S.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Parry, S. A.; Sharrad, C. A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429–3444.
- (83) Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M. R. S. J.; Weigl, M.; Gompper, K.; Hudson, M. J. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463–483.
- (84) Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M. R. S.; Geist, A.; Glatz, J. -P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 97–106.
- (85) Wang, X. H.; Zhu, Y. J.; Jiao, R. Z. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 1007–1015.
- (86) Tolman, W.B. *Activation of small molecules: organometallic and bioinorganic perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (87) Aresta, M.; Dibenedetto, A. *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992.
- (88) Brennan, J. G.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1761–1765.
- (89) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242–11243.
- (90) Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Gantzel, P.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4565–4571.
- (91) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12536–12546.
- (92) Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Marks, T. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 200–202.

- (93) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103.
- (94) Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- (95) Hong, S.; Kawaoka, A. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878–15892.
- (96) Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 5.
- (97) Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507–6508.
- (98) Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- (99) Evans, W. J.; DeCoster, D. M.; Greaves, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7929–7936.
- (100) Recknagel, A.; Stalke, D.; Roesky, H. W.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 445–446.
- (101) Guan, J.; Dubé, G.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4820–4827.
- (102) Morss, L. R. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
- (103) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488–1491.
- (104) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420–8423.
- (105) MacDonald, M. R.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914–15917.
- (106) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**.
- (107) Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423–7424.
- (108) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Leman, J. T.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1996**, *15*, 527–531.
- (109) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273–9282.
- (110) Evans, W. J. *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835.
- (111) Evans, W. J.; Foster, S. E. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79–94.
- (112) Evans, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 263–283.
- (113) Shabangi, M.; Flowers II, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1137–1140.
- (114) Enemærke, R. J.; Hertz, T.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6*, 3747–3754.
- (115) Schnabel, R. C.; Scott, B. L.; Smith, W. H.; Burns, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 14–23.
- (116) Gradoz, P.; Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. J. *Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 107–118.
- (117) Reynolds, L. T.; Wilkinson, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 246–253.
- (118) Ephritikhine, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 2464–2488.
- (119) King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Science* **2012**, *337*, 717–720.
- (120) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2004**, *305*, 1757–1759.
- (121) Camp, C.; Guidal, V.; Biswas, B.; Pécaut, J.; Dubois, L.; Mazzanti, M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2433–2448.
- (122) Edelmann, F. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253–2268.
- (123) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- (124) Yao, S.; Driess, M. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 276–287.
- (125) Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914.
- (126) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- (127) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- (128) Vidjayacoumar, B.; Emslie, D. J. H.; Clendenning, S. B.; Blackwell, J. M.; Britten, J. F.; Rheingold, A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4844–4853.
- (129) Sarish, S. P.; Nembenna, S.; Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 157–170.
- (130) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- (131) Carey, D. T.; Cope-Eatough, E. K.; Vilaplana-Mafé, E.; Mair, F. S.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E.; Woods, R. J. *Dalton Trans.* **2003**, 1083–1093.
- (132) Liu, X.; Shang, X.; Tang, T.; Hu, N.; Pei, F.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 2747–2757.
- (133) Neculai, D.; Roesky, H. W.; Neculai, A. M.; Magull, J.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 47–52.
- (134) Nikiforov, G. B.; Roesky, H. W.; Labahn, T.; Vidovic, D.; Neculai, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 433–436.
- (135) Neculai, D.; Roesky, H. W.; Neculai, A. M.; Magull, J.; Herbst-Irmer, R.; Walfort, B.; Stalke, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 2279–2283.
- (136) Neculai, A. M.; Neculai, D.; Roesky, H. W.; Magull, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 183–187.
- (137) Xu, X.; Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 758–763.
- (138) Bertrand, J. A.; Helm, F. T.; Carpenter, L. J. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 69–75.

- (139) Yu, X.; Chen, S.-J.; Wang, X.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2009**, 28, 4269–4275.
- (140) Takaichi, J.; Ohkubo, K.; Sugimoto, H.; Nakano, M.; Usa, D.; Maekawa, H.; Fujieda, N.; Nishiwaki, N.; Seki, S.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2438–2444.
- (141) Balaghi, S. E.; Safaei, E.; Chiang, L.; Wong, E. W. Y.; Savard, D.; Clarke, R. M.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6829.

Chapitre 2

Synthèse des ligands *N*-aryloxy- β -diimines

Chapitre 2 : Synthèse des ligands N-aryloxy-β-diiminates

I Introduction

Si la chimie des complexes stabilisés par des ligands β-diiminate a été largement explorée au cours de ces dernières décennies, avec à la clé des applications dans de nombreux domaines, la facilité d'accès des prolégands correspondants n'est sûrement pas étrangère à ces succès. Parmi toutes les voies d'accès menant à ces composés, les chemins réactionnels présentés ci-dessous dominent leur synthèse, et sont adoptés en fonction de l'encombrement stérique du squelette β-diiminate :

- Une gêne stérique faible, typiquement avec des groupements méthyles en position R¹ et R² (schéma 7, éq. 1), permet d'envisager la synthèse du prolégand neutre β-diimine correspondant par condensation de deux amines primaires, généralement aromatiques, sur une β-dicétone, telle que l'acétylacétone. Toutefois, la présence d'un catalyseur est nécessaire pour effectuer ces condensations, notamment avec l'aide d'un acide de Brønsted.¹⁻³ Par ailleurs, une addition séquentielle (éq. 2) des deux amines sur l'acétylacétone permet d'obtenir des β-diimines dissymétriques, illustrant la grande flexibilité structurale qui leur est accessible.

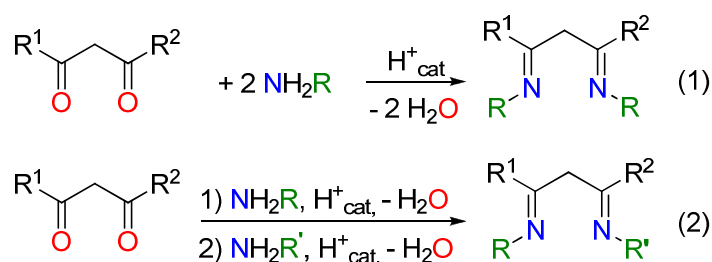
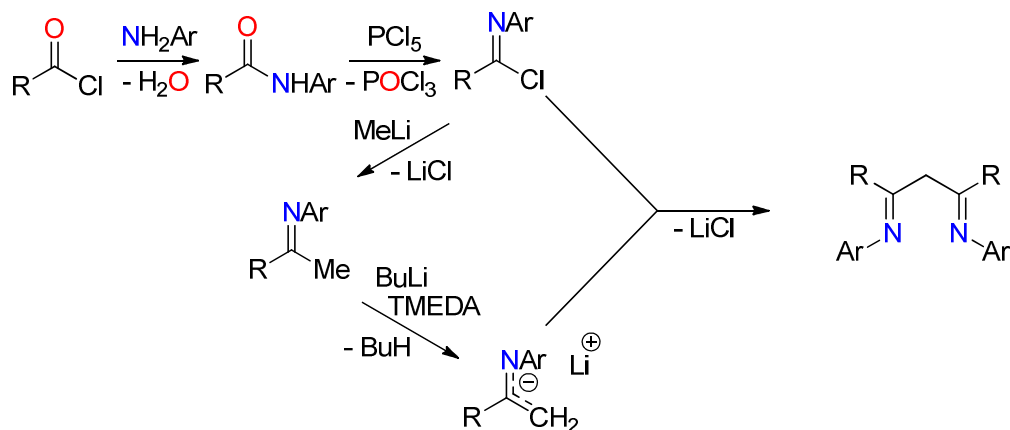
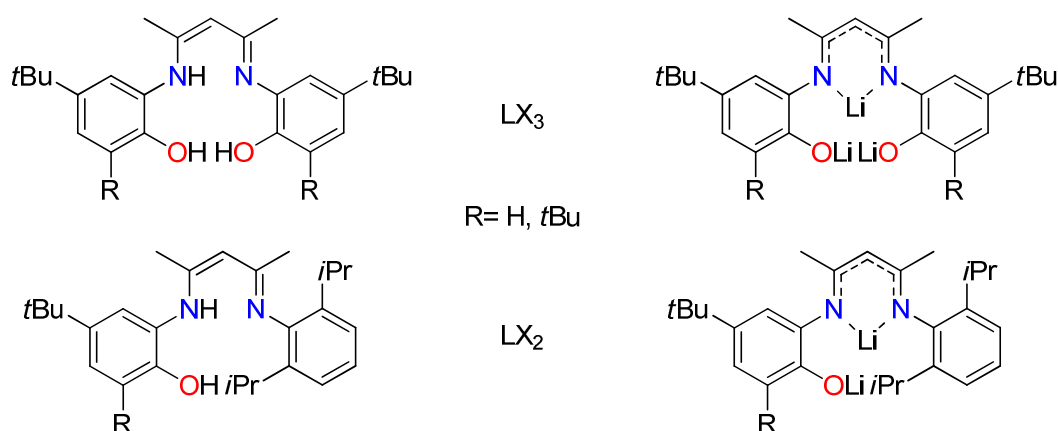


schéma 7 : Synthèse acido-catalysée de β-diimines à partir d'une β-dicétone peu encombrée et d'amines primaires

- L'obtention de β-diimines particulièrement encombrées, notamment avec des groupements R¹ et R² volumineux (*t*Bu par exemple), rend l'attaque nucléophile d'amines sur les fonctions carbonyles très difficile. Le squelette β-diimine doit alors être construit pas à pas à partir d'un chlorure d'imine, lui-même issu d'un chlorure d'acyle en deux étapes, et d'un énamidure (schéma 8).⁴ Outre le risque d'obtention de rendements peu élevés inhérents aux synthèses multi-étapes, cette stratégie nécessite l'utilisation de bases fortes telles que les organolithiens, limitant la nature des groupements fonctionnels portés par les amines primaires à des fonctions non acides au sens de Brønsted.


 schéma 8 : Synthèse de β-diimine stériquement encombrée (R = *t*Bu)

Les molécules cibles étant des ligands β-diiminate fonctionnalisés par des groupements acides (phénol), ces derniers rendent incompatibles l'utilisation de bases fortes (risque de compétition entre nucléophiles), et donc proscrivent la deuxième voie. La première voie d'accès semble la meilleure option, imposant un squelette β-diimine à base d'acétylacétone. Quatre cibles sont ainsi visées, chacune étant modulée par le groupement R en position *ortho* de la fonction phénolate (schéma 9). Elles permettront la synthèse de complexes de lanthanides et d'actinides en faisant intervenir des réactions de métathèse de sels avec les prolégands di- ou trianioniques alcalins (lithiés ou potassiques), ou de protonolyse avec leurs homologues neutres.


 schéma 9 : Molécules cibles de type LX₂ et LX₃

II Synthèse des prolégands cationiques symétriques de type LX₃

II.1 Etude préliminaire

L'emploi de catalyseurs de type acide de Brønsted (acide chlorhydrique, sulfurique, paratoluènesulfonique...) est typique de la synthèse des β-diimines, nécessaires pour activer les fonctions carbonyles de l'acétylacétone initiale et de la cétoénamine (A, schéma 10) intermédiaire issue de l'addition d'un premier équivalent d'amine primaire.

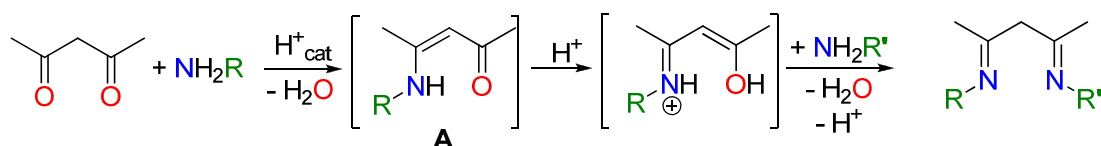


schéma 10 : Synthèse usuelle acido-catalysée des β-diimines

Suivant ce protocole, deux équivalents d'aminophénol **1a,b** ont été mis en présence d'un équivalent d'acétylacétone et de l'acide chlorhydrique, en quantité catalytique ou non, dans l'éthanol. L'acétylacétone est alors très rapidement consommée, mais aucun signal correspondant à la résonance du proton central (noté β-CH), attendu vers 5-6 ppm, n'apparaît, avec en lieu et place des produits non-identifiés.

Afin de mieux comprendre les origines d'un tel comportement, la première étape de cette réaction a été étudiée en détail. Les trois réactifs ont été introduits en quantité stoechiométrique (HCl ayant été remplacé par l'acide paratoluènesulfonique (APTS) et l'éthanol solvant par C₆D₆) et mis à réagir à 90 °C pendant 12 h. Le squelette β-diimine disparaît de nouveau, au profit d'acétone et d'un autre produit, identifié par RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse comme étant un sel de benzoxazolium. En présence d'une quantité catalytique d'APTS, le benzoxazole **2a,b**, forme non protonée du précédent produit, est de la même manière isolé et analysé après 24 h dans le toluène à 100 °C, ce qui confirme la perte du squelette β-diimine (schéma 11).

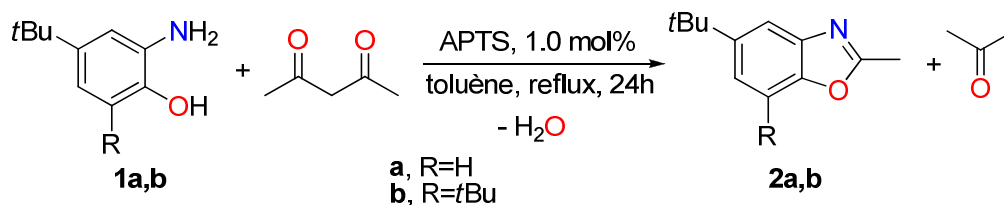


schéma 11 : Condensation de l'aminophénol **1a,b** sur l'acétylacétone *via* catalyse acide.

La nucléophilie de l'amine étant renforcée par la fonction phénol dans **1a,b**, ce dernier est assez réactif pour attaquer l'acétylacétone sans autre besoin d'activation, générant quantitativement l'intermédiaire cétoénamine **3a,b** après 24 h de réaction dans le THF à la température ambiante. Ce dernier est instable en milieu protique, même en quantité catalytique, et donne le benzoxazole **2a,b** correspondant (schéma 12). La cétoénamine **3a,b** est ainsi un intermédiaire probable dans la réaction acido-catalysée entre l'aminophénol **1a,b** et l'acétylacétone ; sa formation serait l'étape cinétiquement déterminante menant vers le benzoxazole **2a,b**, sa présence n'étant pas détectée par spectroscopie RMN au cours de la réaction.

Ce genre de transformation est inhabituel dans la chimie des cétoénamines et des β-diimines, et rappelle le réarrangement observé par Inamoto *et al.* de certaines α-diimines fonctionnalisées, en présence d'oxydants (schéma 13). Un mécanisme simple de formation de l'espèce **2a,b** est ainsi proposé en schéma 14.⁵

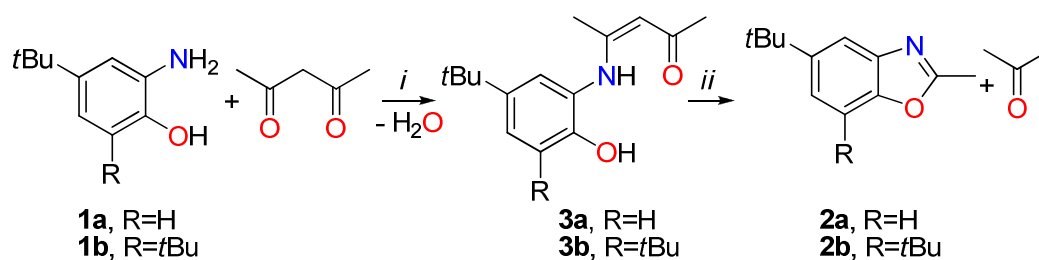


schéma 12 : Synthèse de **3a,b** puis de **2a,b** à partir de l'aminophénol **1** et de l'acétylacétone. Conditions : i) THF, 20 °C, 24 h ; ii) APTS (1,0 mol%), 20 °C, THF, 24 h.

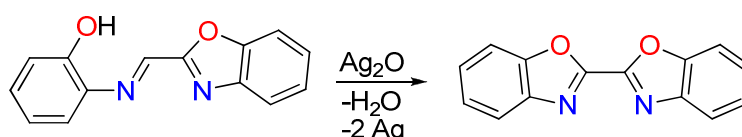


schéma 13 : Réarrangement d'une α -diimine fonctionnalisée en bis-benzoxazole

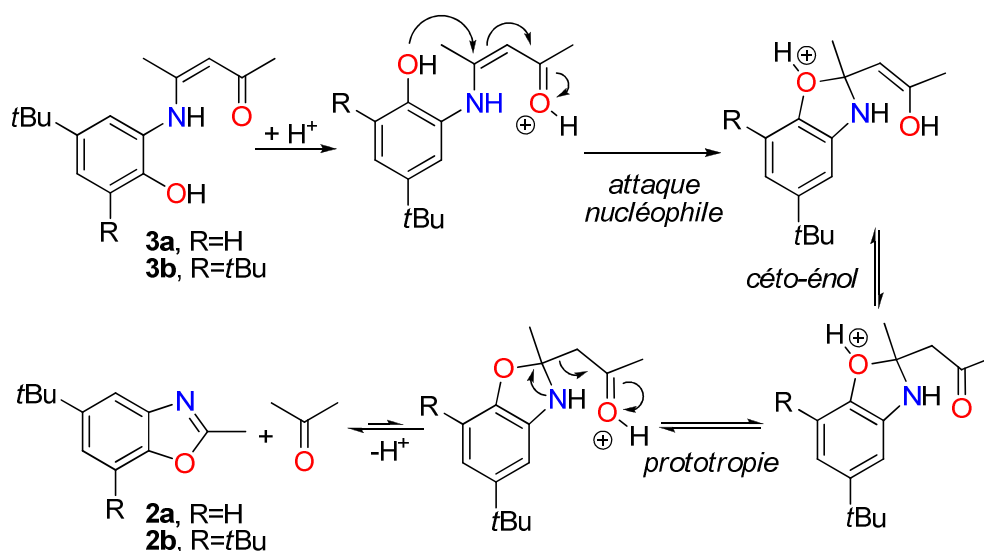


schéma 14 : Mécanisme proposé pour la formation de **2a,b**

L'activation de la fonction carbonyle du fragment cétoénamine est bien décrite dans la littérature.¹ Alors que cette étape est classiquement employée pour l'addition d'une seconde amine primaire, l'addition intramoléculaire de la fonction phénol semble plus favorable dans le cas de **3a,b**. Après une série d'équilibres céto-énolique puis prototropique, l'élimination d'acétone permet l'obtention du benzoxazole **2a,b**, la force motrice de cette réaction résultant très probablement de la formation d'un hétérocycle aromatique.

Afin d'éviter la formation de **2a,b**, il est nécessaire d'empêcher l'équilibre tautomérique céto-énolique et/ou la prototropie qui s'ensuit et qui mènent à l'élimination irréversible d'une molécule d'acétone. Ce deuxième équilibre peut être évité en employant un agent d'activation non protique, tel quel le sel de Merweein, Et_3OBF_4 .⁶ La réaction d'un

équivalent de sel de Merweein avec **3a,b** dans le dichlorométhane produit quantitativement la cétoénamine activée [**4a,b**][BF₄] (schéma 15). Cette dernière, étant particulièrement sensible à toute trace d'humidité, a été générée *in situ* et caractérisée en solution pour subir *in fine* l'addition subséquente de l'aminophénol **1a,b**. Cette séquence réactionnelle fournit un nombre important de produits, parmi lesquels le benzoxazole **2a,b** a pu être identifié. La synthèse de ce dernier étant nécessairement réalisée *via* des échanges prototropiques, ceux-ci résultent de l'apport de l'aminophénol lors de la seconde condensation.

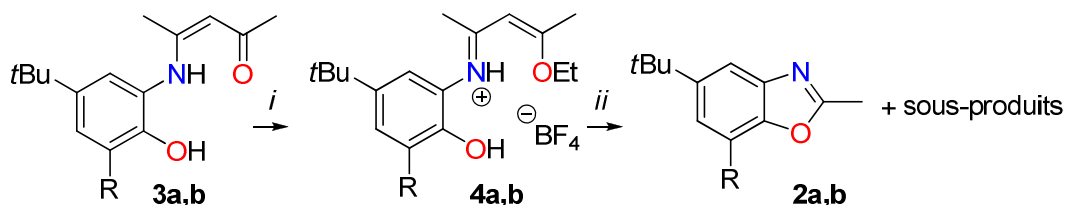


schéma 15 : Activation électrophile de **3a,b** en [**4a,b**][BF₄] puis addition de **1a,b**. Conditions : i) Et₃OBF₄, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h ; ii) **1**, THF, 20 °C, 1 h.

II.2 Conclusion

L'obtention de ligands β-diiminiums symétriques nécessite le passage par l'intermédiaire **3a,b** qui est instable en milieu protique. Malgré une activation efficace par le sel de Merweein, l'ajout d'un deuxième équivalent d'aminophénol, composé protique, permet l'établissement d'un équilibre prototropique menant à l'élimination irréversible d'acétone et la formation du noyau aromatique du benzoxazole **2a,b**. La synthèse de ligands symétriques de type LX₃ semble ainsi compromise, et nous nous sommes alors attachés à la synthèse des ligands dissymétriques de type LX₂.

III Synthèse des proligands cationiques dissymétriques de type LX₂

III.1 Schéma de synthèse

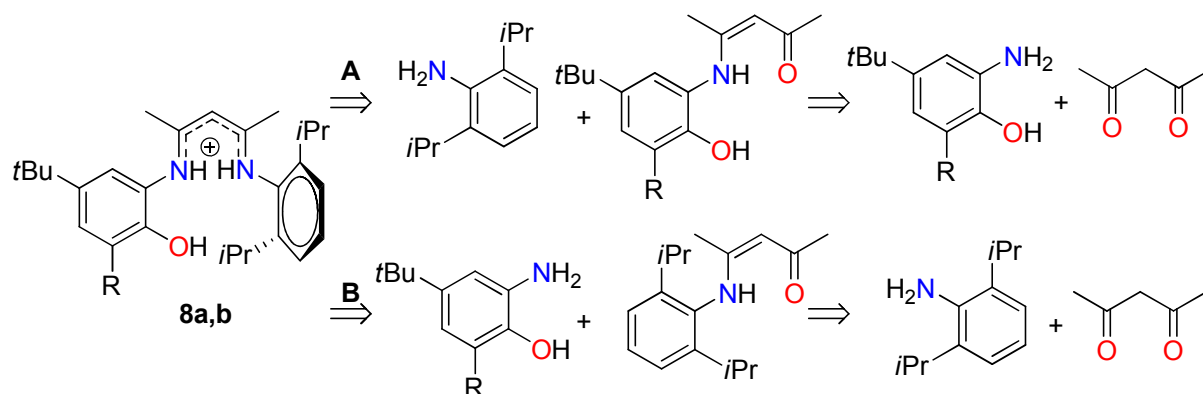


schéma 16 : Voies de synthèse rétrosynthétiques des proligands cationiques dissymétriques

La synthèse de ligands β-diiminate dissymétriques permet d'envisager deux voies rétrosynthétiques, selon l'ordre d'addition des amines primaires sur l'acétylacétone (schéma 16). Le choix du dérivé anilinique s'est porté sur la 2,6-diisopropylaniline, particulièrement

encombrée et pouvant ainsi participer à la saturation de la sphère de coordination d'ions métalliques de rayon ionique particulièrement grand, tels que les lanthanides et les actinides.

L'introduction de l'aminophénol en première condensation conduit, après activation, à la cétoénamine activée **[4a,b][BF₄]**, laquelle a été mise en présence de la 2,6-di-*isopropylaniline*, produisant, comme attendu après les observations précédentes, le benzoxazole **2a,b** et l'iminium **[5][BF₄]** (schéma 17). Ce dernier a été identifié par RMN ¹H, ¹³C et diffraction des rayons X (DRX), des monocristaux ayant été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du brut réactionnel dans le THF. Sa structure est montrée en figure 21.

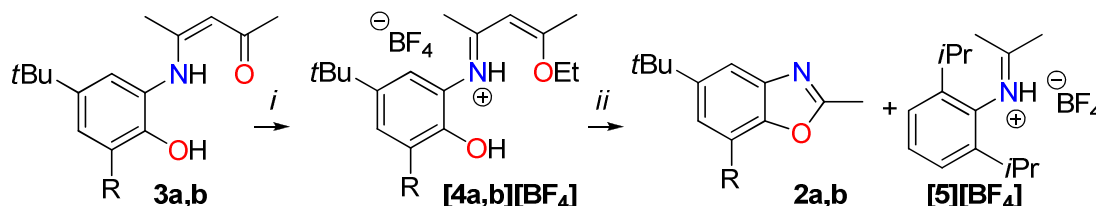


schéma 17 : Approche synthétique de **[8a,b][BF₄]** via la voie A; conditions: i) 1 eq. Et₃OBF₄, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h, ii) (2,6-*i*Pr₂-C₆H₄)NH₂, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h.

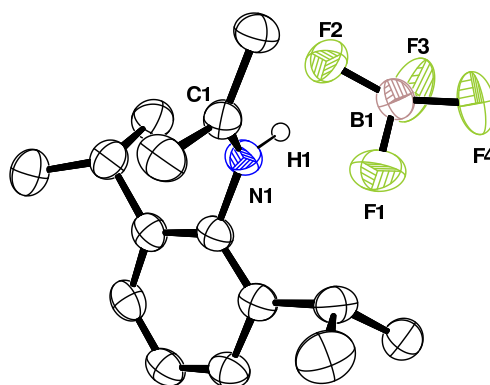


figure 21 : Vue ORTEP de **[5][BF₄]**. Les atomes d'hydrogène excepté celui porté par la fonction iminium ont été omis. Sélection de paramètres structuraux : N1–C1 1,287(4) Å.

Cet iminium possède la chaîne di-*isopropyl*phényle qui contient la seconde amine condensée. Aucun autre iminium analogue à **[5][BF₄]** et issu de l'aminophénol **1a,b** incorporé en première addition n'a été observé lors de cette réaction. L'ordre d'addition des deux amines semble ainsi avoir une importance cruciale quant à l'issue de la réaction.

Suivant la voie rétrosynthétique B, la cétoénamine **6**, issue de la condensation de la 2,6-di-*isopropylaniline* sur l'acétylacétone *via* une catalyse acide, a été activée quantitativement par le sel de Merweein de la même manière que **3a,b** (schéma 18). Le produit **[7][BF₄]** a ainsi été généré et totalement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et DRX (structure présentée en figure 2), permettant une comparaison simple avec la première voie, toutes choses égales par ailleurs. **[7][BF₄]** a été mis en présence de l'aminophénol **1a,b** pour finalement générer le cation β -diiminium désiré **[8a,b][BF₄]** (schéma 18). Toutefois, les conditions opératoires ont dû faire l'objet d'une importante mise au point pour optimiser cette synthèse.

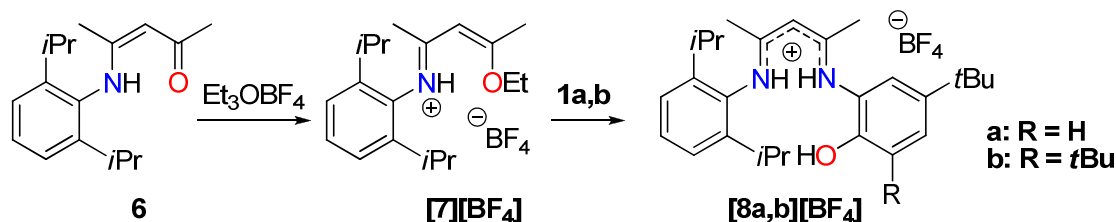
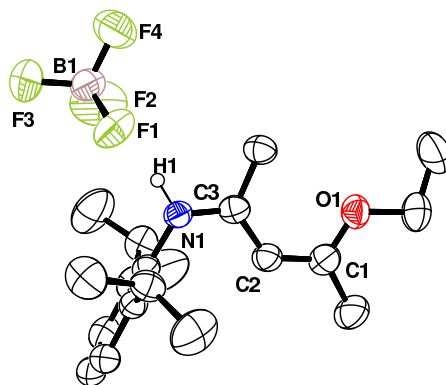
schéma 18 : Approche synthétique de $[\text{8a,b}][\text{BF}_4]$ via la voie B

figure 22 : Vue ORTEP de $[\text{7}][\text{BF}_4]$. Les atomes d'hydrogène, excepté celui porté par la fonction iminium, ont été omis. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1–C3 1,305(4), C3–C2 1,413(5), C2–C1 1,375(5), C1–O1 1,329(5), N1–C3–C2 120,1(3), C3–C2–C1 128,1(3), C2–C1–O1 118,4(3).

III.2 Optimisation pour R = tBu

La synthèse de la cétoénamine **6**, bien connue dans la littérature² utilise la 2,6-diisopropylaniline commerciale comme produit de départ. Comme toute amine aromatique, elle est photosensible et comporte une quantité minoritaire de produits de dégradation difficilement éliminables, et pouvant conduire au produit cationique $[\text{8b}][\text{BF}_4]$ impur.

La présence de ces composés parasites a nécessité un ajustement de la quantité du sel de Merweein Et_3OBF_4 pour activer **6**. En effet, 0,85 équivalent molaire suffit pour accomplir cette transformation, un surplus jusqu'à un équivalent d'agent d'activation conduisant à l'apparition d'autres produits activés (sur la fonction énamine probablement), non désirés pour le deuxième couplage avec l'aminophénol **1b**. La réaction de $[\text{7}][\text{BF}_4]$ ainsi généré *in situ* avec **1b** produit le cation voulu avec un rendement global correct à partir de l'aniline de départ (environ 70 %).

Un processus de purification de la cétoénamine **6** a été recherché et perfectionné pour améliorer ces résultats. Solubilisé dans le pentane, **6** précipite à -80°C pour donner un solide cristallin blanc tandis que les impuretés jaunes en solution peuvent être éliminées par filtration. Toutefois, l'usage du même mode opératoire qu'avec la version non purifiée, *i.e.* activation par le sel de Merweein dans le dichlorométhane, générant *in situ* $[\text{7}][\text{BF}_4]$, puis condensation de **1b**, produit le cation avec des rendements encore moindres et une reproductibilité très faible. Une étude systématique de chaque paramètre a été mise en place de manière indépendante pour les deux étapes de synthèse.

L'étape d'activation peut être modulée selon plusieurs critères : le nombre d'équivalents de l'agent d'activation, la température, le temps de réaction et la concentration, le solvant choisi demeurant le dichlorométhane. Comme attendu avec l'emploi de la cétoénamine **6** purifiée, un équivalent de sel de Merweein est bien nécessaire pour faire réagir quantitativement le produit de départ, après une heure de réaction. La température n'influe pas sur l'issue de la réaction, tandis que la concentration du milieu réactionnel et le temps de réaction ont un effet relativement mineur. En effet, la proportion de produits parasites non identifiés devient non négligeable à mesure que le temps de réaction devient important, d'autant plus raccourci par une forte concentration initiale en réactifs, favorisant les transformations intermoléculaires. Une concentration élevée, telle que 1,3 mol/L, permet ainsi de rendre la réaction complète au bout d'une heure avec une quantité de produits parasites négligeable. L'étape d'activation de la cétoénamine **6** est donc relativement neutre, à court temps, quant au rendement du cation β -diiminium final.

L'intermédiaire activé **[7][BF₄]** étant généré quantitativement, une investigation plus poussée de la deuxième étape, *i.e.* la condensation de l'aminophénol **1b** sur **[7][BF₄]**, est nécessaire pour comprendre les mauvais rendements obtenus à partir de **6** purifié et surmonter les obstacles identifiés.

Une fois encore, la température n'influe pas sur l'issue de la réaction. L'étude a d'abord été menée dans le dichlorométhane, solvant utilisé lors de la première étape et avec lequel de bons résultats étaient obtenus lorsque la cétoénamine de départ **6** n'était pas pure. Après une heure d'activation de la cétoénamine **6** à la concentration de 1,3 mol.L⁻¹, un équivalent d'aminophénol **1b** a été ajouté au mélange réactionnel, avant d'ajouter un volume variable de solvant. La concentration en aminophénol ajouté, variant de 1,0 à 0,1 mol.L⁻¹, se révèle être encore une fois le paramètre majeur régissant l'issue de la réaction. En effet, un milieu à forte concentration favorise les réactions intermoléculaires, concourant à la formation prépondérante du cation **[8b][BF₄]**, tandis que la formation des produits minoritaires a pu être favorisée en milieu peu concentré, permettant leur identification (schéma 19).

A faible concentration, une réaction acido-basique menant à la cétoénamine neutre **7** et à l'ammonium **[1b-H][BF₄]** domine la réactivité de ce couplage. **[1b-H][BF₄]** a pu être identifié par spectroscopie RMN ¹H par comparaison avec le spectre de l'espèce **[1b-H][OTs]**, générée par réaction entre l'aminophénol **1b** et un équivalent d'APTS. **7** a été synthétisé séparément *via* déprotonation de **[7][BF₄]** par du carbonate de calcium et caractérisé par spectroscopie RMN ¹H. Ces deux espèces ont ainsi pu être identifiées dans le brut réactionnel lors de nos tentatives de synthèse du composé **[8b][BF₄]**. Le dichlorométhane étant un solvant très légèrement polaire, la séparation des charges dans l'espèce **[7][BF₄]** est sans doute trop faible, abaissant sa réactivité vis-à-vis du nucléophile **1b** et permettant à l'échange acido-basique générant **7** et **[1b-H][BF₄]** de s'établir. Cet équilibre serait d'ailleurs d'autant plus favorisé qu'on substituerait le dichlorométhane par un solvant protique. Le THF étant aprotique et bien plus polaire que le dichlorométhane, il a été choisi pour tester cette transformation. Toujours combinée à une forte concentration en réactifs, ce changement de solvant a permis l'obtention unique du cation désiré **[8b][BF₄]**, ainsi que de son analogue **[8a][BF₄]** avec d'excellents rendements (85 %) (schéma 20).

Les composés **[8a,b][BF₄]** ont été totalement caractérisés par analyses élémentaires, spectroscopie RMN ¹H et ¹³C et par DRX sur des monocristaux obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du sel correspondant dans le THF. Leurs structures sont présentées en figure 23 pour (**[8a][BF₄]**)₂ et en figure 24 pour **[8b][BF₄]**·2THF et discutées simultanément.

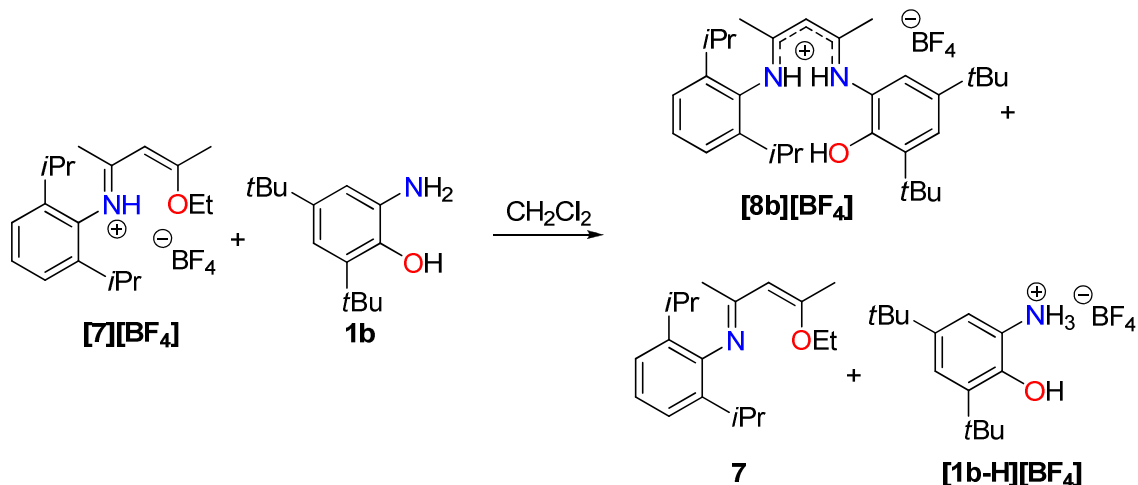


schéma 19 : Condensation de l'aminophénol **1b** sur la cétoneiminée activée **[7][BF₄]**

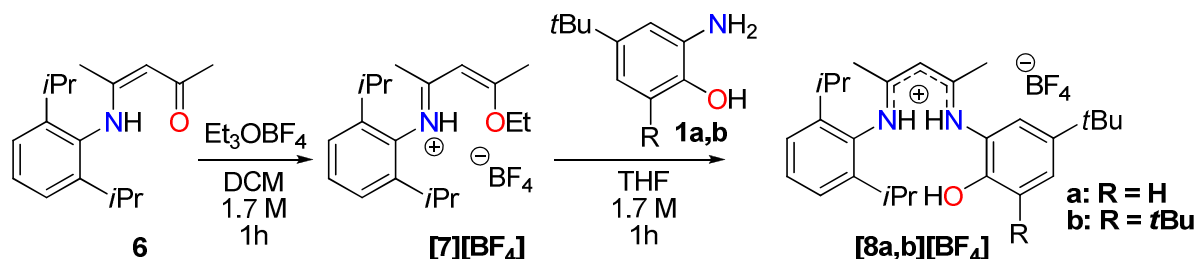


schéma 20 : Protocole opératoire menant à la synthèse de **[8a,b][BF₄]**

[

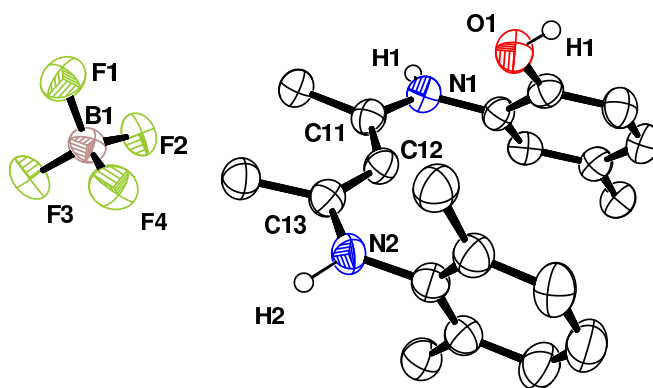


figure 23 : Vue ORTEP d'une des deux molécules cristallographiquement indépendantes de **[8a][BF₄]**. Les atomes d'hydrogène, exceptés ceux portés par les fonctions iminiums, ainsi que les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Un seul monomère est représenté. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1–C11

1,339(3), C11–C12 1,391(3), C12–C13 1,386(3), C13–N2 1,338(3), N1–C11–C12 119,8(2), C11–C12–C13 128,4(3), C12–C13–N2 120,0(2).

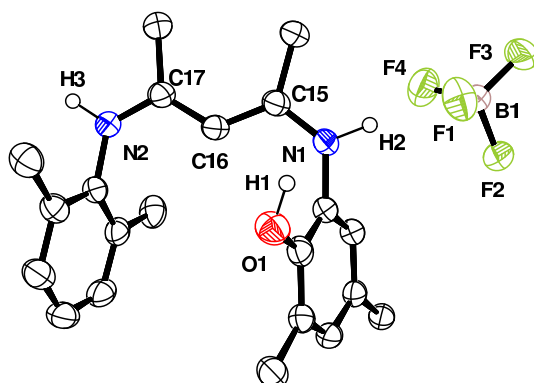


figure 24 : Vue ORTEP de **[8b][BF₄]**·2THF. Les molécules de THF, les atomes d'hydrogène exceptés ceux portés par les fonctions iminiums et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1–C15 1,336(3), C15–C16 1,395(3), C16–C17 1,393(3), C17–N2 1,334(3), N1–C15–C16 120,4(2), C15–C16–C17 127,5(2), C16–C17–N2 120,9(2).

Pour les deux espèces, le squelette β -diiminium N–C–C–C–N, complètement délocalisé comme indiqué par les distances N–C et C–C, est quasi plan. Cette conformation permet aux noyaux aromatiques de se placer quasi orthogonalement par rapport à ce squelette (78° en moyenne). Les distances entre les centroïdes des noyaux aromatiques (5.10 et 5.29 Å dans **8a**, 5.30 Å dans **8b**) sont trop grandes pour indiquer la présence d'interactions de π -stacking intramoléculaires, bien que les cycles aromatiques soient presque parallèles (angles dièdres de 6.0 – 18.2°). Des liaisons hydrogène sont formées entre les groupes phénol et iminium et les contre-ions BF_4^- (entre le groupe phénol et le THF dans **8b**). L'encombrement stérique apporté par le groupement R n'a en outre que peu d'incidence sur la structure cristalline des deux sels.

III.3 Modèle mécanistique

L'ordre d'addition des deux amines, *i.e.* l'aminophénol **1a,b** et la 2,6-diisopropylaniline, sur l'acétylacétone est cruciale quant à l'issue de la réaction. Un modèle mécanistique pour expliquer cette différence de réactivité est proposé en schéma 21 et en schéma 22.

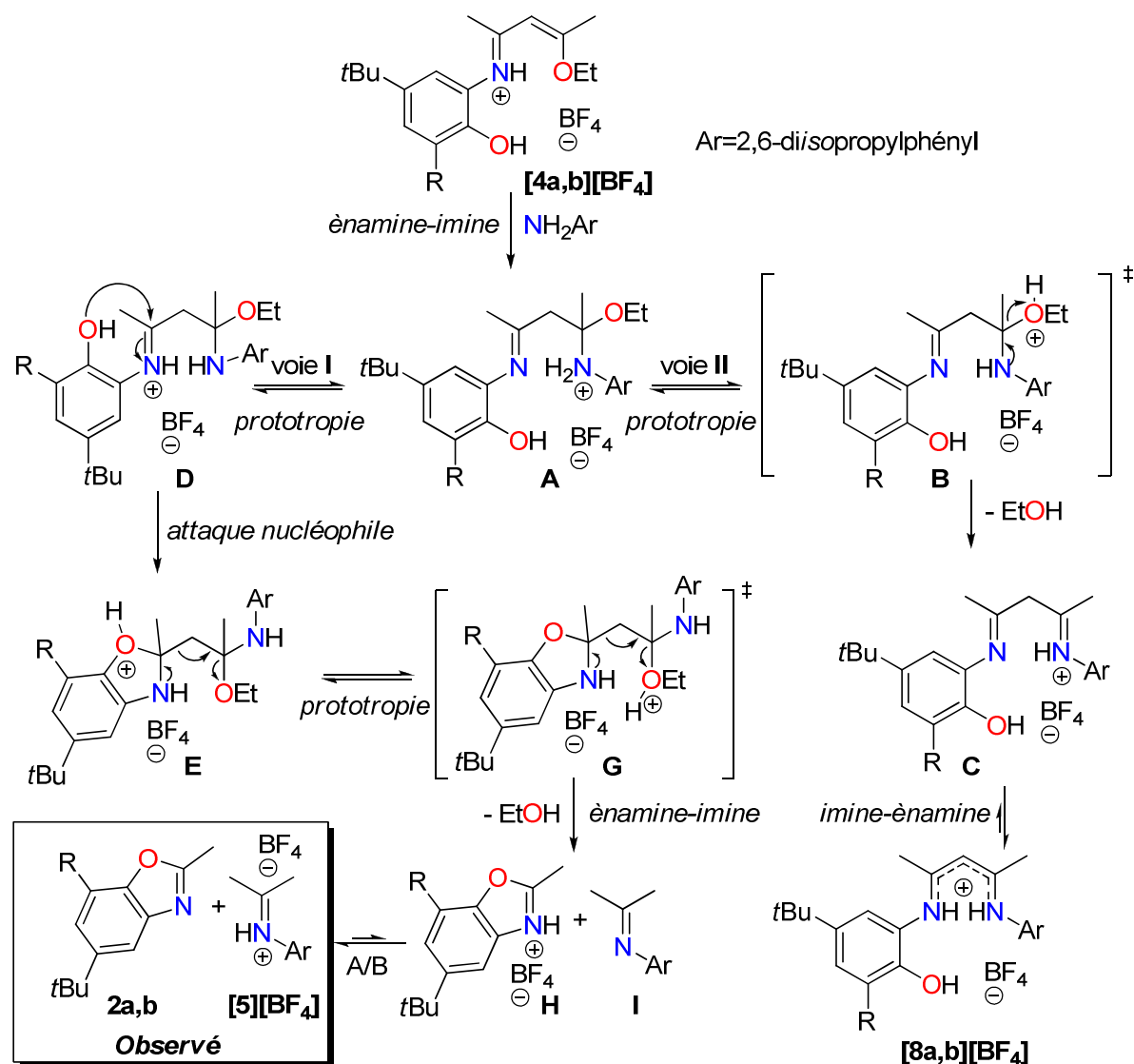


schéma 21 : Mécanisme proposé pour la formation sélective de **2a,b** et **[5][BF₄]** à partir de **[4a,b][BF₄]**.

L'addition du second équivalent d'amine sur **4a,b** mène à l'intermédiaire **A**, qui peut être impliqué dans plusieurs équilibres prototropiques. Parmi eux, deux s'avèrent être compétitifs et mènent à deux résultats différents (voies **I** et **II**).

D'un côté, le proton est échangé vers la fonction éther (voie **II**), générant l'espèce **B** dans laquelle le départ du très bon groupe partant éthanol est assisté par la création d'une liaison double iminium dans **C**. L'équilibre tautomérique imine-énamine permet l'obtention du cation β-diiminium **8a,b**, la force motrice de ce mécanisme demeurant très probablement la production d'un squelette conjugué N-C-C-C-N.

Dans l'autre voie (**I**), l'échange prototique vers la fonction imine crée une fonction iminium (intermédiaire **D**) assez électrophile pour permettre l'attaque nucléophile de la fonction phénol voisine. Un nouvel échange prototropique vers la fonction étheroxy permet de délivrer une nouvelle fois le très bon groupe partant éthanol (intermédiaire **G**), dont l'élimination est appuyée par la formation d'un noyau aromatique de type benzoxazolium **H** et de l'imine **I**, avec la rupture concomitante d'une liaison C-C. Cette étape, dont la force

motrice majeure réside dans la création d'un noyau aromatique, peut être concertée, comme proposé ici, ou bien fragmentée, à savoir *i*) départ de l'éthanol avec création de la fonction iminium la plus proche (analogue à $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$), et *ii*) formation du benzoxazolium \mathbf{I} et de la forme énamine de \mathbf{I} qui s'équilibre avec sa forme imine. Enfin un équilibre acido-basique donne accès aux produits $\mathbf{2a,b}$ et $\mathbf{5}$ qui sont les deux uniques produits observés.

Lorsqu'on inverse l'ordre d'addition des deux amines primaires, seul $[\mathbf{8a,b}][\text{BF}_4]$ est isolé. Un mécanisme est proposé en schéma 22. L'addition de l'aminophénol $\mathbf{1a,b}$ sur la cétoénamine activée $\mathbf{7}$ génère l'intermédiaire $\mathbf{A'}$, analogue à \mathbf{A} , lequel est lui aussi soumis à plusieurs équilibres prototropiques. Toutefois, la fonction phénol, trop éloignée de l'iminium dans l'intermédiaire $\mathbf{D'}$ (voie \mathbf{I}), ne peut opérer une attaque nucléophile qui conduirait *in fine* à un produit de type benzoxazole. Le seul équilibre prototropique efficace reste donc celui menant à $\mathbf{B'}$ (voie \mathbf{II}) pour donner le produit désiré $[\mathbf{8a,b}][\text{BF}_4]$ via une tautomérie imine-énamine.

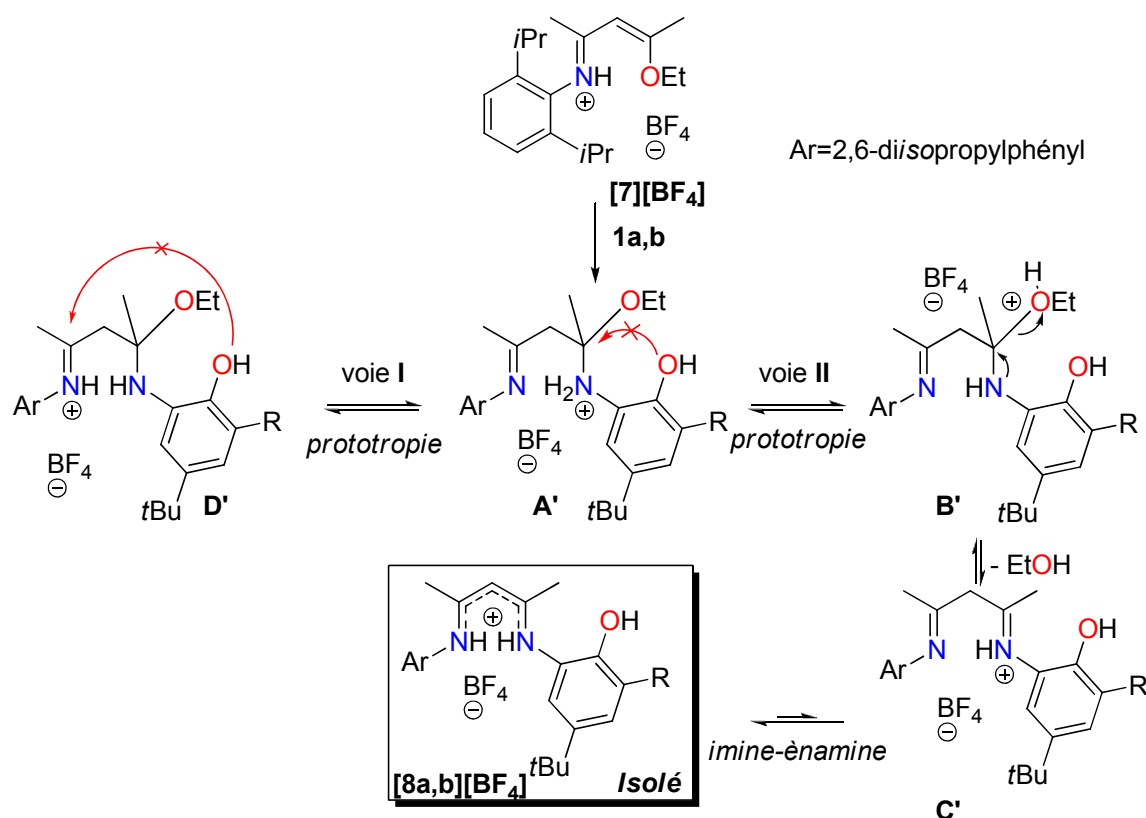


schéma 22 : Mécanisme proposé pour la formation sélective de $[\mathbf{8a,b}][\text{BF}_4]$ à partir de $[\mathbf{7}][\text{BF}_4]$.

III.4 Calculs DFT

Des calculs quantiques s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été menés afin d'argumenter le mécanisme postulé en schéma 21. Afin de tenir au mieux compte de l'importance des échanges protiques, la fonctionnelle de Truhlar M052X a semblé la plus adaptée pour ces calculs. L'objectif de cette modélisation étant d'établir une corrélation – ou non – avec les mécanismes proposés en schéma 21 et obtenir la tendance de l'évolution des enthalpies et enthalpies libres molaires des molécules composant les deux

voies concurrentes. La densité de chaque atome a été décrite par la base 6-31+G et les résultats sont représentés en figure 25. Les échanges protiques dans les divers processus mis en jeu ne faisant pas intervenir le solvant, ce dernier n'a pas été décrit dans les calculs effectués. Un champ diélectrique constant témoignant de sa polarité n'a pas été modélisé, un calcul en phase gaz étant considéré comme suffisant pour étayer la thermodynamique qui régit la réaction étudiée. Enfin, seule l'étude pour R = H a été menée, le cas R = *t*Bu ayant un comportement expérimental similaire.

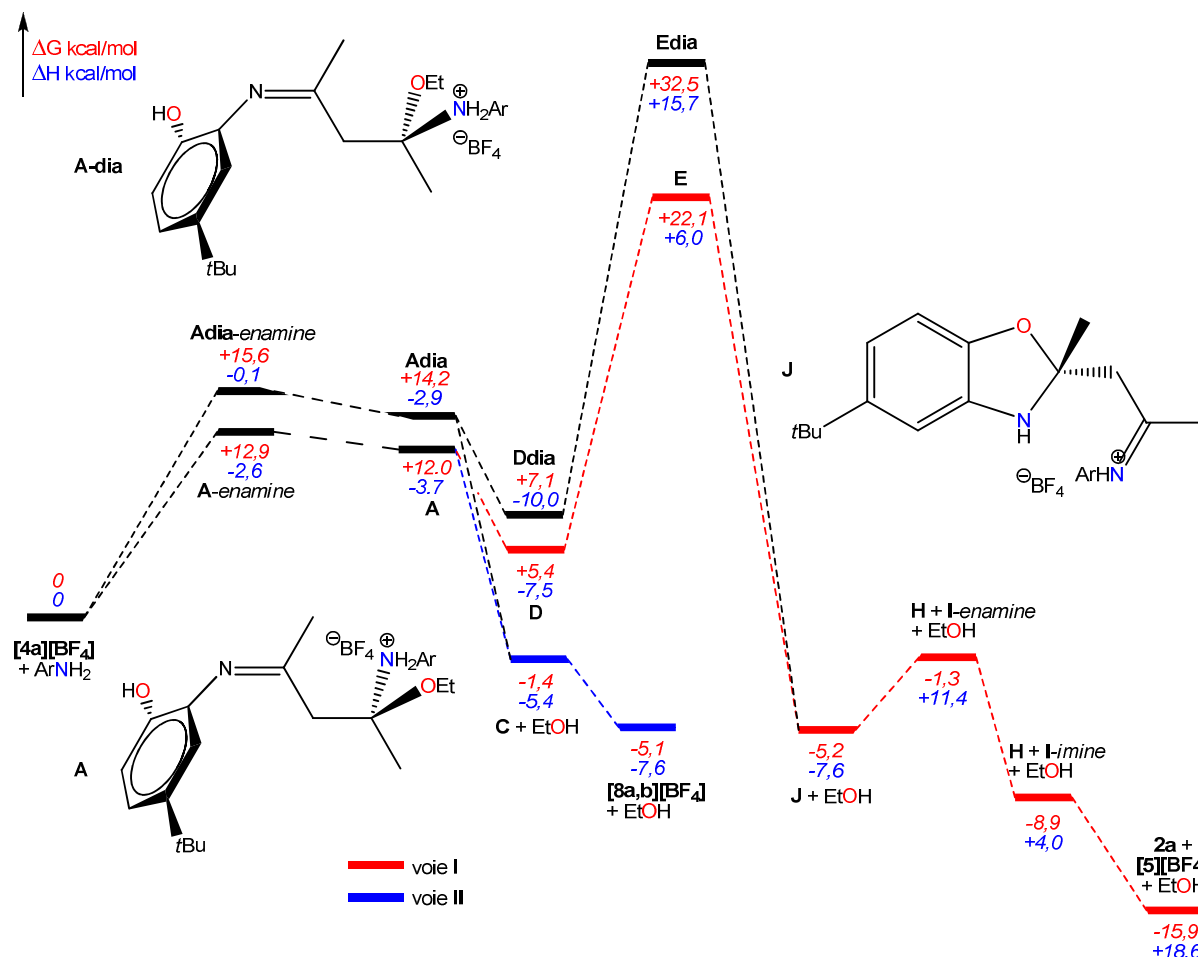


figure 25 : Modélisation par calculs DFT de la réactivité conjointe des espèces $[4a][BF_4]$ et $ArNH_2$.

Comme on peut le constater sur la structure cristalline du cation final dans lequel les noyaux aromatiques ne sont pas coplanaires avec le squelette β-diiminium (figure 23), les faces d'attaque de la fonction carbonyle de l'intermédiaire activé $[4a][BF_4]$ sont diastéréotopiques. Deux intermédiaires **A** et **Adia** sont ainsi considérés après attaque du dérivé anilinique et équilibre énamine-imine. La forme imine est favorisée du fait de l'absence de stabilisation par mésomérie. Logiquement, le diastéréoisomère le plus stable est celui issu de l'attaque de l'amine sur la face la moins encombrée, *i.e* en *anti* du groupement *t*Bu. Par ailleurs, ces étapes endergoniques sont essentiellement dues à une diminution entropique importante due à l'augmentation de la molécularité.

L'échange prototrope qui s'en suit est plus favorable vers le groupement éthoxy (voie I, schéma 21) (gain d'au moins 10,6 kcal/mol), générant **C** et une molécule d'éthanol,

tirée par un gain entropique important, ΔH variant peu. **C** est enfin stabilisé par équilibre imine-énamine par conjugaison du squelette β -diiminium, libérant finalement **[8a][BF₄]**, la réaction étant globalement exergonique (-5.1 kcal/mol).

Selon une voie alternative (voie **II**), le proton peut migrer vers la fonction imine pour donner les iminiums **D** et **Ddia**, relativement proches en énergie, qui subissent une attaque de la fonction phénol puis cyclisation. Les isomères **E** et **Edia** sont alors obtenus, selon une réaction largement endothermique. On remarquera l'importance de l'encombrement stérique sur l'attaque de la fonction phénol dans **D** et **Ddia**, la cyclisation de ce dernier coûtant bien plus cher en énergie que pour **D** (25,4 vs. 16,7 kcal/mol). Par ailleurs, le facteur enthalpique est très majoritaire sur cette étape élémentaire (13,5 sur 15 kcal/mol dus à ΔH pour **D**). Toutes les tentatives d'obtention des états de transition entre **D** et **E** ont échoué, dérivant toujours vers **D**. En effet, l'échange de proton vers la fonction éthoxy, qui devient trop instable pour mener à un intermédiaire **G** (schéma 21), libère rapidement une molécule d'éthanol, avec un gain exergonique important ($-26,9$ kcal/mol), réparti à peu près équitablement entre les facteurs enthalpique et entropique. La rupture d'une liaison C-C dans **J**, libérant le benzoxazolium **H** et l'énamine **I**, légèrement endergonique, est favorisée par la tautomérie énamine-imine pour **I**, rendant l'opération légèrement exergonique ($-3,7$ kcal/mol), mais surtout fortement endothermique, le passage par **H** + **I** étant dirigé par le gain entropique observé par une augmentation de la molarité. Ce gain relativement important a pu être évalué par calculs ($T\Delta S = 12,7$ kcal/mol), même s'il reste surestimé en phase gazeuse. Finalement, l'échange acido-basique terminal libère le benzoxazole **2a** et l'iminium **[5][BF₄]**, plus la molécule d'éthanol, la réaction globale étant bien plus exergonique que celle menant au β -diiminium **[8a][BF₄]** ($-15,9$ vs $-5,1$ kcal/mol). Le moteur de cette réaction est logiquement le facteur entropique par augmentation de la molarité, la différence entre les deux voies ($T\Delta S = 34,5$ vs $2,5$ kcal/mol) même en tenant compte de sa surestimation inhérente aux calculs DFT en phase gaz.

On remarquera le rôle non-neutre du contre-ion BF_4^- , modélisé dans tous ces calculs : les atomes de fluor possédant une charge négative contribuent à la labilité des protons sur les divers sites réactifs, même éloignés. Sa substitution par un anion plus inerte, tels qu'un ion iodure, beaucoup plus mou et moins électro-négatif, permettrait de réduire ces transferts à longue distance, laissant uniquement celui de proche en proche (i.e de la fonction ammonium dans **A** vers la fonction éthoxy voisine) s'effectuer et mener vers le produit d'intérêt.

IV Synthèse des prolégands dissymétriques dianioniques

IV.1 Triple déprotonation directe

L'obtention des sels lithiés désirés est aisément accomplie par simple déprotonation du cation **[8a,b][BF₄]** par trois équivalents de base, laquelle est nécessairement forte pour les deux dernières acidités de ce composé. Trois équivalents de *n*BuLi sont mis à réagir goutte à goutte avec **[8a,b][BF₄]** solubilisé dans le THF à -78°C , menant non pas au sel lithié désiré **11a,b**, mais de manière surprenante au produit **9a,b**, dont le spectre RMN ^1H indique deux protons C-H appartenant aux groupements isopropyles à environnements magnétiques différents. Ce composé présente une très grande stabilité à l'eau et à l'air, incompatible avec

la formule recherchée **11a**. Le composé **9a** a pu être isolé après réaction dans l'éther diéthylique du cation **[8a][BF₄]** avec 3 équivalents de méthyllithium solide (schéma 23). Il a été identifié par DRX de monocristaux apparus après évaporation lente d'une solution concentrée de **9a** dans l'acétonitrile. Sa structure est présentée en figure 26. La structure de **9a** rappelle celle des BODIPY (boron-dipyrrométhène), les distances des liaisons B–F et B–N respectivement égales à 1,405(4) et 1,539(4) Å étant caractéristiques de cette famille de composés (distances moyennes B–F et B–N de 1,39 et 1,55 Å, respectivement).⁷ Ce composé est nécessairement obtenu *via* rupture de trois des quatre liaisons du contre-ion BF₄[–] et incorporation dans le squelette β-diiminate. La substitution de fluor sur l'anion tétrafluoroborate, pourtant réputé stable, a déjà été observée dans de rares cas, notamment lors de la synthèse d'un composé difluoroboré à base de ligand *acac*.⁸ En outre, cette déprotonation a été effectuée en présence d'un sel métallique, en l'occurrence ZrCl₄ et ThCl₄(DME)₂ (schéma 24). L'analyse à temps courts par spectroscopie RMN ¹H n'a confirmé la présence que du seul complexe de bore **9a**, dont la formation est donc plus favorable que toute autre espèce métallique à base de Zr^{IV} ou Th^{IV}. Aucune trace du sel lithié **11a** n'a été identifiée lors de la réaction de déprotonation avec ou sans sel métallique, signe que la transformation s'arrête à la formation de **9a**. L'analogue **9b** est généré de la même manière, avec néanmoins d'autres produits minoritaires non identifiés, l'encombrement stérique plus important autour de l'oxygène phénolique devant gêner la formation du complexe de bore **9b** plus contraint que **9a**.

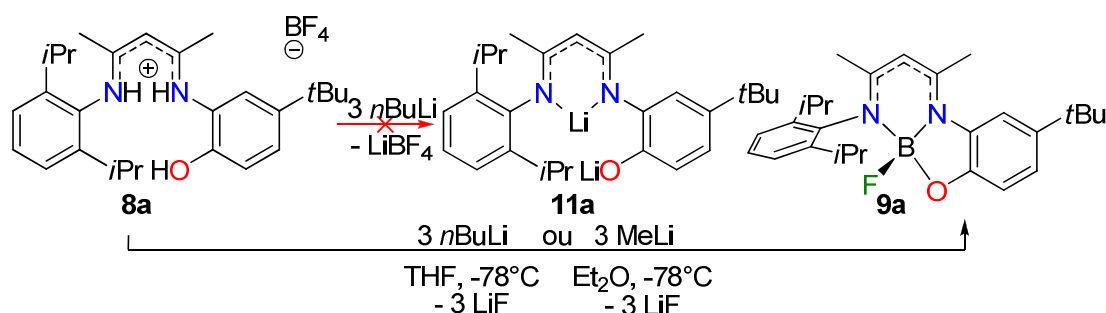


schéma 23 : Synthèse inattendue de **9a** par triple déprotonation de **[8a][BF₄]**.

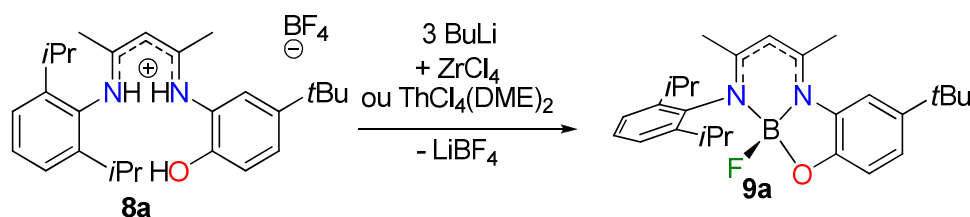


schéma 24 : Synthèse de **9a** par triple déprotonation de **[8a][BF₄]** en présence de sel métallique de Zr^{IV} ou Th^{IV}

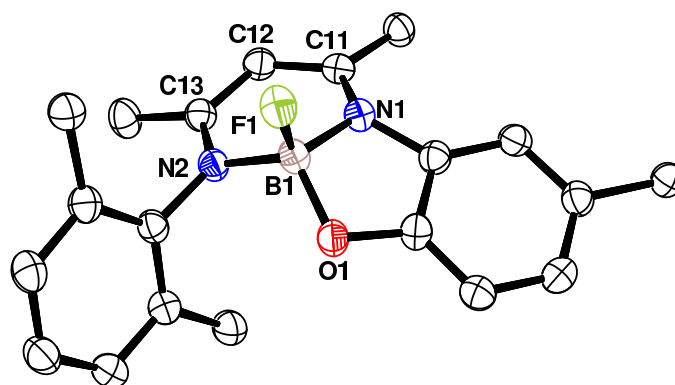


figure 26 : Vue ORTEP de **9a**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : O1–B1 1,462(4), N1–B1 1,539(4), N2–B1 1,538(4), B1–F1 1,405(4), N1–C11 1,347(4), C11–C12 1,387(4), C12–C13 1,403(4), C13–N2 1,343(4), N1–C11–C12 118,3(3), C11–C12–C13 122,8(3), C12–C13–N2 120,7(3).

Le contre-ion BF_4^- du proligand cationique [**8a,b**][BF_4] semble ainsi ne pas se comporter comme un ion simplement spectateur, le bore devant être éliminé en amont ou en aval pour pouvoir accéder aux sels lithiés désirés.

IV.2 En amont : choix de l'agent d'activation

La présence du bore relève de l'utilisation du sel de Merweein Et_3OBF_4 comme agent d'activation de la cétoénamine **6**, laquelle n'est pas assez électrophile pour réagir avec l'aminophénol **1a,b**. Par ailleurs, tout substitut au sel de Merweein doit être aprotique, au risque de générer un cycle benzoxazole. Les essais suivants ont ainsi été faits sur les composés de type **b** avec $\text{R} = t\text{Bu}$.

Plusieurs agents d'activation électrophiles ont été testés (schéma 25). L'ion iodure a tout d'abord été employé en substitut totalement inerte à l'ion tétrafluoroborate. Néanmoins, l'emploi de iodoéthane ou de iodométhane s'est révélé inefficace pour activer la cétoénamine **6**, même en chauffant modérément (60 °C) pendant une journée.

L'anion triflate (trifluorométhanesulfonate) devrait se montrer plus intéressant, car connu pour ne pas subir d'addition nucléophile. Les résultats obtenus sont encourageants, bien que modestes. Le triméthylsilyltriflate TMSOTf a transformé quantitativement **6** en [**7(TMS)**][OTf]. Ce dernier, soumis à l'aminophénol **1b**, est transformé en de nombreux produits non identifiés et en quantité non négligeable par rapport à [**8b**][OTf], dont certains ne sont pas séparables. L'utilisation d'éthyl triflate EtOTf comme substitut plus stable que son analogue silylé a été plus probante. Curieusement, seul 0,85 équivalent suffit pour activer **6** en [**7**][OTf], un excès provoquant l'apparition de nouveaux composés activés (probablement sur la fonction énamine).

La synthèse de [**8b**][OTf] demeure toutefois insatisfaisante, les rendements obtenus étant limités (à peine 50%), sans compter les étapes supplémentaires nécessaires à l'obtention des sels lithiés ou potassiques correspondants. Ce rendement relativement décevant est probablement le fruit de l'instabilité de l'intermédiaire [**7**][OTf], dont le spectre RMN ^1H révèle la présence de quelques sous-produits d'activation minoritaires, et/ou d'une

désactivation acido-basique en présence de l'aminophénol **1b** pour générer très probablement l'ammonium **[1b-H][OTf]** et **7**.

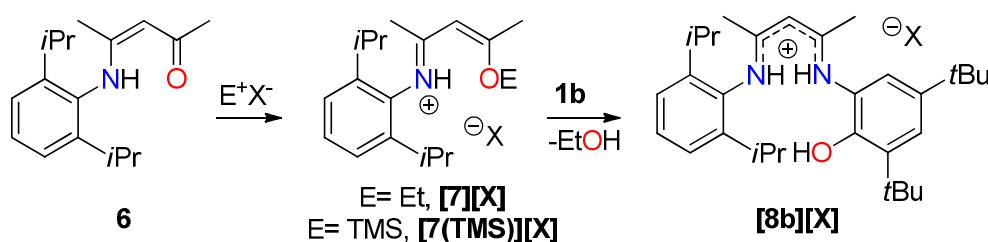


schéma 25 : Synthèse du cation **8b** à l'aide d'agents d'activation alternatifs à Et_3OBF_4

Une synthèse dans le THF pourrait améliorer ces performances. Cependant, considérant le fait que l'éthyl triflate est bien plus onéreux que le sel de Merweein, il nous a semblé qu'une étude de la substitution du contre-ion de **[8b][BF₄]** en aval pourrait donner des résultats plus probants.

IV.3 Substitution du contre-ion

L'ion iodure demeurant un contre-ion intéressant car *a priori* inerte vis-à-vis de la déprotonation du cation potentiel **[8a][I]**, le composé **[8a][BF₄]** a été engagé dans une réaction de transfert d'anion en présence d'un excès (10 équivalents) d'iodure de potassium dans le THF (schéma 26), la solubilité du sel KBF_4 dans ce solvant étant plus faible que celle de KI (6 fois moins à la température ambiante). L'échange d'ion reste difficile à effectuer, un rendement en **[8a][I]** d'à peine 20 % étant obtenu après agitation à 20 °C pendant 12 h. La sonication du milieu réactionnel pendant 2 h permet d'améliorer ces résultats jusqu'à une conversion de 55 %, tout en obtenant un sel iodé assez peu stable dans le temps en solution, rendant cette transformation non reproductible.

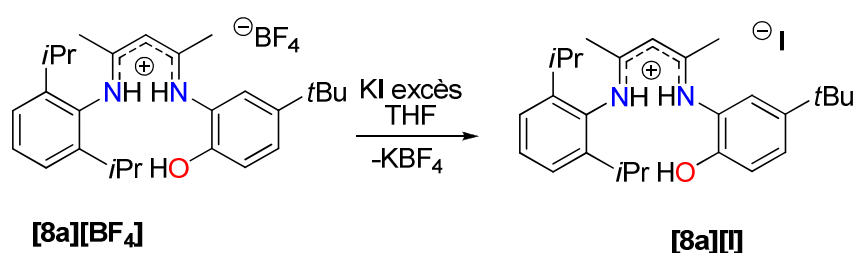


schéma 26 : Synthèse de **[8a][I]** via échange d'anion par excès de KI sur **[8a][BF₄]**

IV.4 Déprotonations successives

La première acidité de **8a,b** correspond à celle d'un iminium stabilisé par mésomérie, soit inférieure à un pK_a de 5,5, tandis que celui de la fonction phénol est voisin de 10. L'emploi d'une monobase faible de pK_a situé entre ces deux valeurs devrait conduire à l'obtention du proligand neutre après filtration du sel de bore correspondant. La triéthylamine, de pK_a voisin de 10, a ainsi été envisagée, mais nécessairement employée de manière

équimolaire avec le substrat. Toutefois, même un léger excès conduit au proligand neutre β-diimine, illustrant une acidité plus faible de la fonction phénol.

Le traitement d'une suspension de **[8a,b][BF₄]** dans le diéther par un léger excès de triéthylamine conduit ainsi à l'obtention instantanée de l'intermédiaire **10a,b**, soluble et jaune dans ce solvant, et au sel [Et₄N][BF₄]. Après filtration et évaporation du solvant à 50 °C, **10a,b** est obtenu quantitativement comme une huile visqueuse jaune (schéma 27). Par ailleurs et de manière remarquable, l'influence de l'environnement stérique, modulée par le groupement R, est marquée et permet l'obtention d'un isomère minoritaire **10b''** lorsque R = *t*Bu. Cet isomère, caractérisé par DRX sur monocristal est représenté en figure 27 et fait apparaître un cycle dihydrobenzoxazole généré par l'attaque du groupement phénol sur la fonction imine proche. Ce réarrangement n'est pas sans rappeler celui conduisant au benzoxazole **2a,b** et témoigne une fois encore de la réactivité de la fonction imine avec le groupement phénol. Toutefois, cet isomère n'est pas observé lorsque l'encombrement stérique auprès du phénol est plus faible (R = H), et seul **10a'** est obtenu. Des liaisons faibles de type hydrogène entre l'atome d'oxygène de la fonction phénol d'une unité et un H acide d'une autre pourrait expliquer cette différenciation. Ces liaisons sont moins favorables avec un environnement plus encombré autour de cette fonction, lui permettant d'opérer la cyclisation vers l'isomère **10b''**.

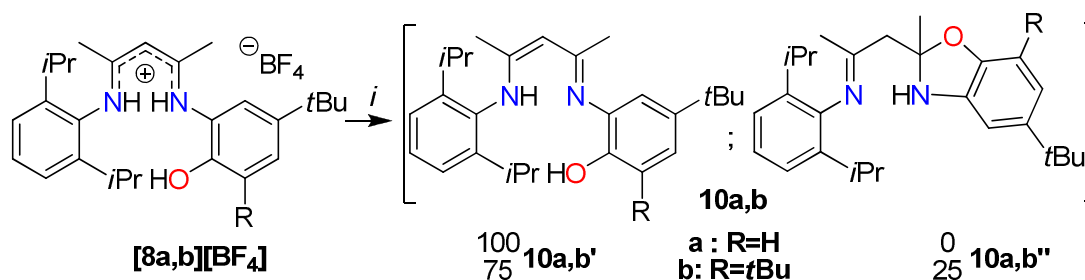


schéma 27 : Synthèse de **10a,b** ; conditions : i) Et₃N 1,5 eq, Et₂O, 20 °C, 1h.

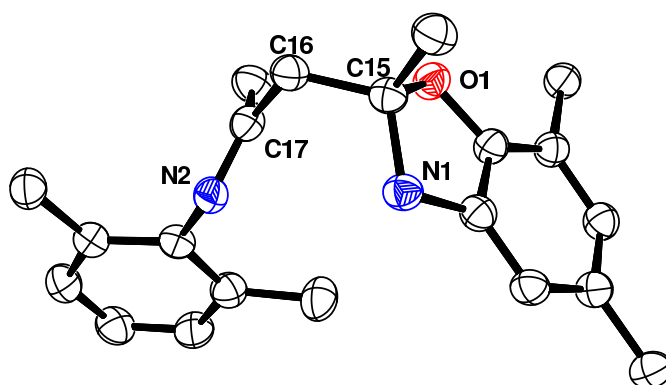


figure 27 : Vue ORTEP de **10b''**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1–C15 1,4700(18), C15–C16 1,528(2), C16–C17 1,514(2), C17–N2 1,2763(18), N1–C15–C16 112,46(11), C15–C16–C17 115,05(12), C16–C17–N2 118,03(13).

Toutefois, la déprotonation du mélange d'isomères **10a,b** par deux équivalents de *n*butyllithium converge quantitativement vers l'unique sel lithié **11a,b** (schéma 28). Les composés **11a,b** ont pu être cristallisés par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée dans le THF et analysés par DRX. Les structures de **[11a]₂** et de **[11b]₂·1pentane** sont représentées en figure 28 et figure 29, respectivement.

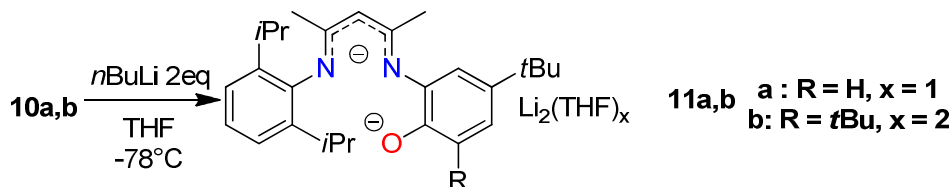


schéma 28 : Synthèse des proligands lithiés **11a,b**

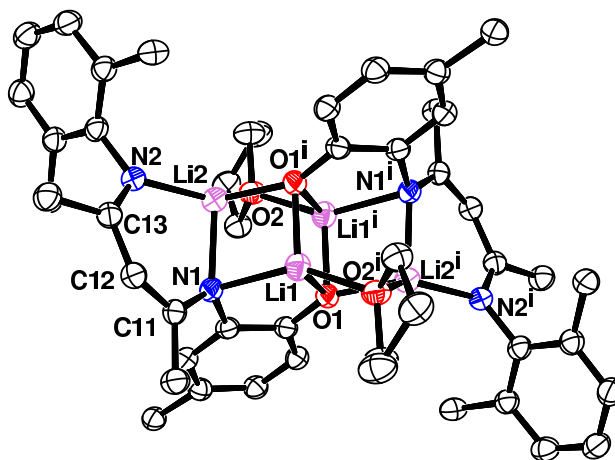


figure 28 : Vue ORTEP de **[11a]₂**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Code de symétrie: i = 1 - x, 1 - y, 2 - z. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1-C11 1.344(2), N2-C13 1.320(2), C11-C12 1.397(2), C12-C13 1.422(2), Li1-N1 2.111(3), Li1-O1ⁱ 1.929(3), Li1-O1' 1.896(3), Li2-N1 2.018(3), Li2-N2 1.983(3), Li2-O2 2.275(3), Li2-O1ⁱ 1.905(3), N1-C11-C12 124,0(2), C11-C12-C13 129,2(2), C12-C13-N2 125,0(2).

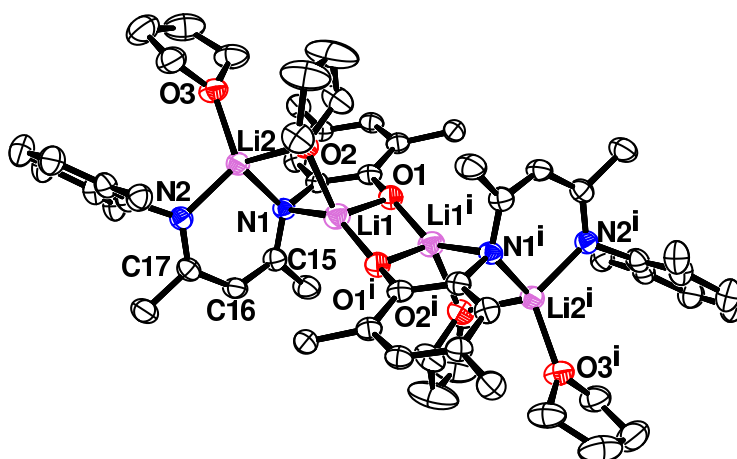


figure 29 : Vue ORTEP de **[11b]₂**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Code de symétrie: i = 1 - x, 1 - y, 2 - z. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1-C15 1.332(4), N2-C17 1.324(4), C15-C16 1.398(4), C16-C17 1.405(4), Li1-N1 2.174(7), Li1-O1 1.927(6), Li1-O1ⁱ 1.838(6),

Li1–O2 2,081(6), Li2–N1 1,980(6), Li2–N2 1,970(6), Li2–O2 2,206(6), Li2–O3 1,970(6), N1–C15–C16 122,9(3), C15–C16–C17 129,0(3), C16–C17–N2 123,9(3).

La présence, ou non, d'un groupement *t*Bu proche de l'oxygène O1 (phénolate) a une incidence majeure sur la structure cristalline correspondante. Dans le cas de **11b**, les deux unités monomériques sont liées par les atomes d'oxygène phénoliques O1 et O1ⁱ pontants entre Li1 et Li1ⁱ. Une molécule de THF par cation Li⁺ est alors nécessaire pour compléter leur sphère de coordination. Le fragment β-diiminate est plan dans la conformation « U » comme attendu, plan contenant également l'atome Li2, lié aux deux atomes d'azote N1 et N2 (déviations moyennes de 0,08 Å). La délocalisation de la charge négative est indiquée par les distances moyennes C–C et C–N de 1,401(5) et 1,328(5) Å, respectivement. Avec une congestion stérique moindre dans **11a**, les deux unités monomériques sont liées également par les atomes d'oxygène phénoliques O1 et O1ⁱ, mais grâce à la plus faible compacité du complexe, ces derniers sont pontants entre trois atomes de lithium et non plus deux, nommément Li1, Li1ⁱ et Li2. Une seule molécule de THF par unité est alors nécessaire pour compléter la sphère de coordination de Li2. De la même manière que pour **11b**, le squelette β-diiminate, établi en conformation U en un plan contenant Li2 (déviations moyennes de 0,65 Å), reflète également la délocalisation de la charge négative *via* les distances moyennes C–C et C–N de 1,402(4) et 1,328(4) Å, respectivement.

IV.5 Sel potassique

L'obtention de l'équivalent potassique de **11a,b** permettrait d'obtenir un proligand qui, après réaction par métathèse avec un halogénure (ou assimilé) de lanthanide ou d'actinide, générerait un sel de type KX moins soluble que LiX obtenu avec l'emploi de **11a,b**, et ainsi plus facilement séparable des complexes formés.

10 mL de THF ont été condensés sur le proligand neutre **10b** et deux équivalents de KH ajoutés, la température restant contrôlée par la suite à –30°C. La réaction, produisant du dihydrogène, reste lente et nécessite deux heures pour être complète, fournissant le proligand potassique **12b** avec un bon rendement (88 %, schéma 29). Ce proligand potassique est très soluble dans le THF et peu dans le toluène, à l'inverse de son analogue lithié, différence dont on pourra tirer profit dans des réactions ultérieures de métathèse avec des sels métalliques. Des cristaux de (**12b**)₂•toluène ont pu être obtenus par recristallisation dans le toluène et étudiés par DRX pour obtenir la structure décrite en figure 30.

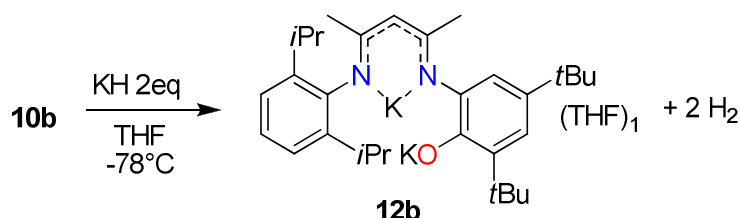


schéma 29 : Synthèse du proligand potassique **12b**

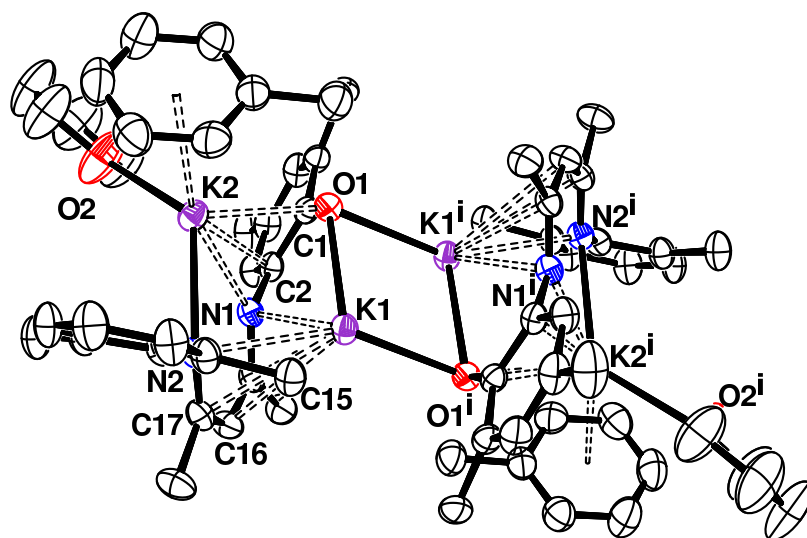


figure 30 : Vue ORTEP de **12b**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Code de symétrie: $i = -x, y + 3/2, 1 - z$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °): N1–C15 1,309(3), N2–C17 1,321(4), C15–C16 1,422(4), C16–C17 1,418(4), K1–N1 2,744(2), K1–N2 2,922(2), K1–O1 2,7086(18), K1–O1ⁱ 2,7503(18), K2–N1 2,714(2), K2–N2 2,825(2), K2–O1 2,7539(18), N1–C15–C16 121,9(2), C15–C16–C17 131,0(3), C16–C17–N2 125,9(2).

La structure cristalline de **12b** est clairement distincte de son analogue lithié **11b**. Egalement dimérique, cette structure fait apparaître le fragment β -diiminate jouant maintenant le rôle de ligand η^5 envers l'ion potassium central K1, lequel complète sa sphère de coordination par l'oxygène phénolique. L'autre potassium K2 interagit avec une partie du système π du groupement aminophénol (N1–C2–C1–O1) et en κ^2 avec le fragment β -diiminate. Cela force le système phénolique à être mieux conjugué au squelette central, comme l'indique l'angle de torsion C15–N1–C2–C1 de 141.4 ° bien plus proche de la planéité que dans l'analogue lithié (97.9 °). Le potassium K2 complète sa sphère de coordination à l'aide d'une molécule de THF et par liaison avec le système π d'un équivalent de toluène. Enfin, la quasi-planéité et les similitudes des distances C–C et C–N du squelette β -diiminate confirment la délocalisation de la charge négative sur ce système, qui demeure comme dans l'analogue lithié dans sa forme en U grâce aux liaisons avec les centres métalliques.

Malgré ce succès, **12b** demeure moins aisé à produire que son analogue lithié **11b**. Outre un problème récurrent de reproductibilité de la déprotonation par KH, la structure dimérique du sel obtenu devient instable lorsqu'il est séché trop longtemps sous pression réduite comme le montre le spectre RMN ^1H du composé enregistré dans C_6D_6 . La quantité de THF coordonné au sel est ainsi variable selon les lots, rendant les quantités de matière de proligand potassique **12b** employées lors de réactions futures difficiles à mesurer avec exactitude.

IV.6 Conclusion

Les proligands lithiés **11a,b** ont été synthétisés avec des rendements globaux avoisinant les 85 %, sur une échelle de masse supérieure à 5 g, à partir des produits

commerciaux que sont l'acétylacétone, la di-*isopropyl*aniline et l'aminophénol **1a**. Leur synthèse est d'autant plus aisée que chaque intermédiaire est aisément identifiable par la résonance du proton β -CH du squelette β -diimine, comme illustré en figure 31 pour R = *t*Bu.

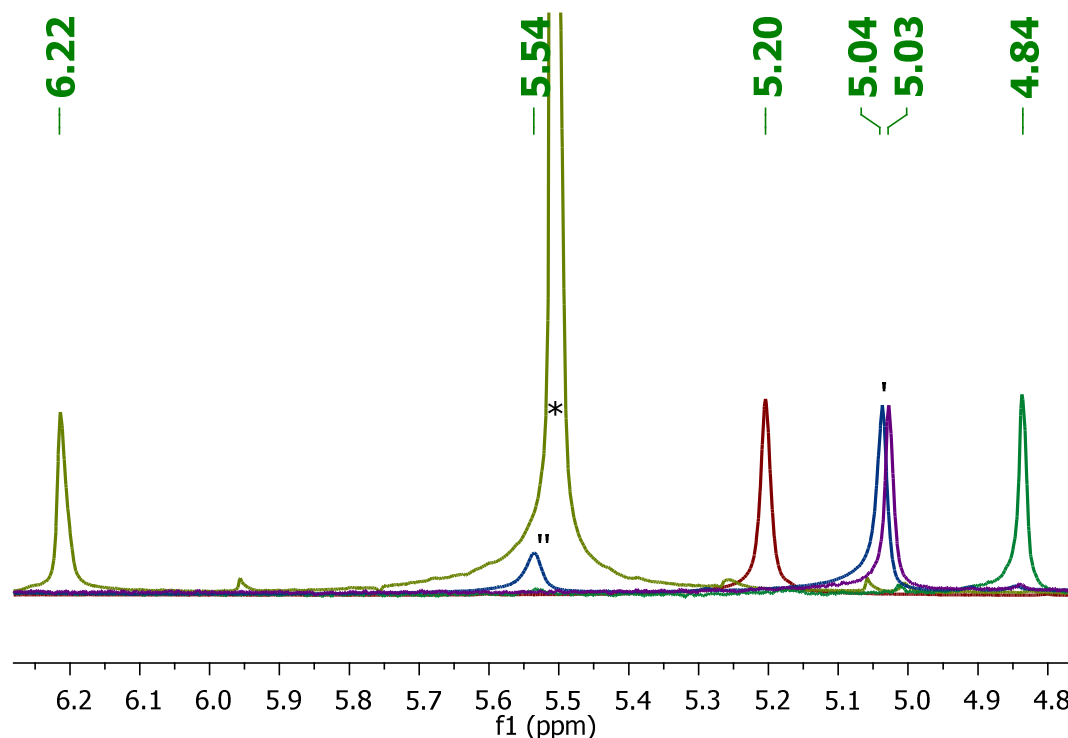


figure 31 : Superposition des spectres RMN ^1H des composés **6**, **[7][BF₄]** (* = pic résiduel du CH_2Cl_2), **[8b][BF₄]**, **10b** (' et ''), et **11b** dans le THF deutéré (excepté **11b**, dans le C_6D_6) dans la zone de résonance du proton β -CH.

V Vers la synthèse de ligands de type LX_3

V.1 Protection de la fonction phénol

La fonction phénol introduite pendant la *première* condensation étant responsable de l'obtention des benzoxazoles **2a,b** via l'attaque nucléophile de l'oxygène sur la fonction iminium intermédiaire, une stratégie de protection/déprotection pourrait permettre de remédier à ce problème. Le groupement protecteur triméthylsilyl (TMS) étant aisément éliminable *a posteriori*, l'aminophénol **1a,b** a ainsi été protégé quantitativement par réaction avec un léger excès de chlorure de triméthylsilyle dans le THF en présence de triéthylamine (schéma 30).

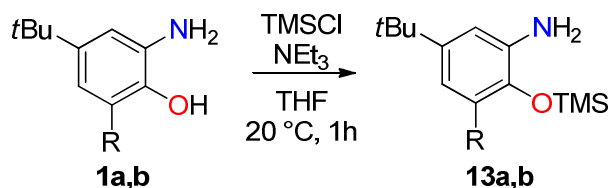


schéma 30 : Synthèse de l'aminophénol protégé **13a,b**

13a,b a ensuite été utilisé dans la réaction de condensation avec l'acétylacétone. La protection de la fonction phénol a pour effet de diminuer la nucléophilie du dérivé aniline de **13a,b**, et aucune réaction n'a pu être observée avec l'acétylacétone. Un agent d'activation électrophile est alors nécessaire. L'APTS (1 mol%) permet de consommer totalement **13a,b**, tout en conduisant majoritairement à la cétoénamine **3a,b** déprotégée (schéma 31).

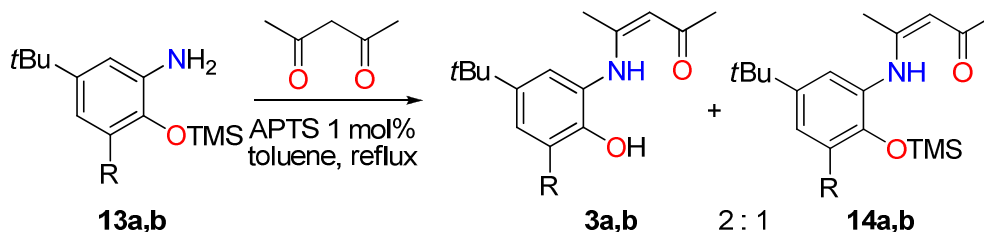


schéma 31 : Condensation de **13a,b** sur l'acétylacétone avec catalyse acide

La protection étant inefficace avant la première condensation, elle a été envisagée après celle-ci, soit à partir de **3a,b**. Soumis à un léger excès de TMSCl et NEt₃ dans le THF, **3a,b** est transformé quantitativement en **14a,b** en une heure à 20 °C (schéma 32).

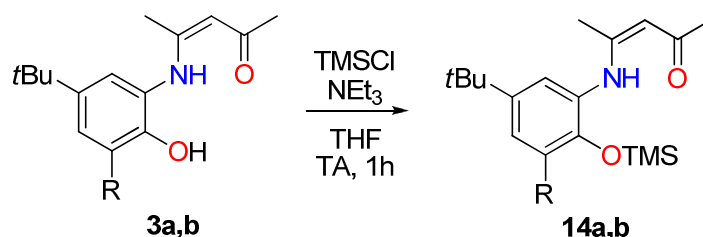


schéma 32 : Protection de **3a,b** en **14a,b** à l'aide de TMSCl.

Afin d'effectuer la deuxième condensation, **14a,b** a besoin d'être activé. Mis en présence d'un équivalent de sel de Merweein Et₃OBF₄ dans le dichlorométhane, **14a** et **14b** ont des comportements bien distincts. Alors que **14a** se dégrade rapidement, **14b** est transformé sans dommage en **[15b][BF₄]** en deux heures à la température ambiante. Formé *in situ*, **[15b][BF₄]** a été mis en présence de l'aminophénol **1b** dans le dichlorométhane. Toutefois, cette réaction, relativement lente, produit de nombreux composés non identifiés dont aucun n'a pu être isolé après le traitement usuel. Afin d'obtenir un ligand symétrique plus facilement identifiable par spectroscopie RMN, **[15b][BF₄]** a été engagé dans la condensation avec l'aminophénol protégé **13b**. La réaction est cette fois-ci plus lente, probablement à cause de la nucléophilie moindre de **13b** par rapport à **1b**. Plusieurs produits ont été identifiés dans le brut réactionnel : ceux issus de la réaction acido-basique entre **[15b][BF₄]** et **13b** et aussi le composé **16b**, dont des cristaux sont apparus dans une solution du brut réactionnel dans l'éther diéthylique. Un modèle de la structure cristalline de **16b**, imprécis du fait de la mauvaise qualité des cristaux, a pu être établi par analyse par DRX (schéma 33). La formation de ce composé illustre encore une fois le caractère non-innocent du contre-ion BF₄⁻.

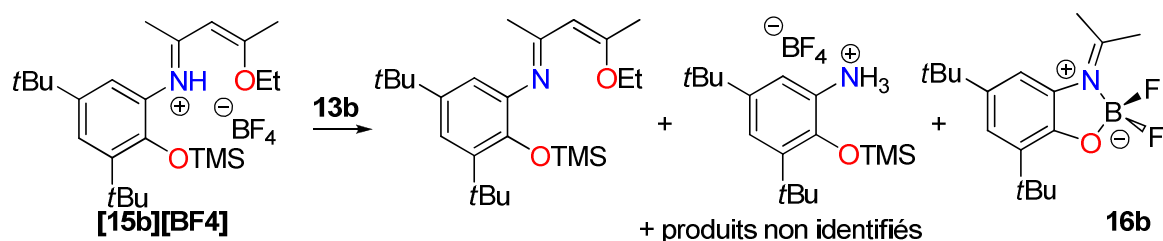


schéma 33 : Condensation de **13b** sur la cétoénamine activée et protégée **[15b][BF₄]**

Ces résultats décevants et cette compétition entre nucléophilie et basicité du dérivé anilinique illustrent le potentiel relativement faible de cette approche protection/déprotection pour obtenir des ligands symétriques de type LX₃.

V.2 Ligand symétrique pour R = tBu

Comme énoncé auparavant, l'addition de l'aminophénol **1a,b** sur la cétoénamine activée **[4a,b][BF₄]** mène entre autres produits au benzoxazole **2a,b**, suite à l'attaque nucléophile de la fonction phénol sur l'iminium intermédiaire. Toutefois, lorsque R = tBu, l'encombrement stérique autour de l'oxygène limite cette réaction non désirée et produit dans des rendements corrects (60 %) le ligand symétrique **[17b][BF₄]**, inséparable de l'iminium **[5b][BF₄]** mais séparé du benzoxazole **2b**, ce dernier étant soluble dans l'éther diéthylique (schéma 34). Pour R = H, seul le benzoxazole **2a** a pu être isolé du brut réactionnel. Suivant le même protocole qu'établi précédemment, le mélange **[17b][BF₄]** et **[5][BF₄]** a été soumis à un équivalent de triéthylamine dans l'éther, permettant de générer un ligand neutre séparé du sel d'ammonium **[5][BF₄]**, pas assez acide par rapport au squelette β-diiminium de **17b**, et donc aisément éliminable par filtration. Le composé neutre **18b**, séché sous pression réduite pour donner une huile, a été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C et présente étrangement deux pics de résonance bien distincts pour les deux α-CH₃, l'un dans la région attendue à 2,56 ppm, et l'autre plus blindé, à 1,50 ppm, dans la zone des protons aliphatiques. La similitude avec le spectre correspondant au dihydrobenzoxazole **10b''** laisse imaginer une forme semblable pour **18b**, susceptible de converger vers le ligand désiré par déprotonation, à l'instar de **10b''**. Soumis à deux équivalents de nBuLi dans le THF à -78 °C, **18b** livre en fait le proligand lithié **19b** qui a été identifié grâce à l'obtention de cristaux apparus par diffusion de pentane dans une solution dans le THF. Sa structure, très inattendue, est montrée en figure 32.

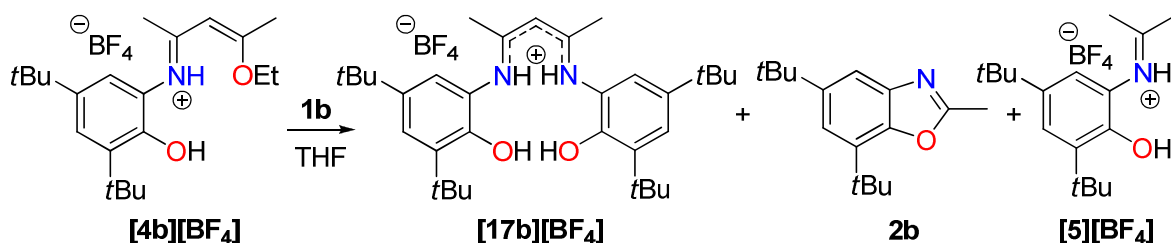


schéma 34 : Synthèse de **[17b][BF₄]**

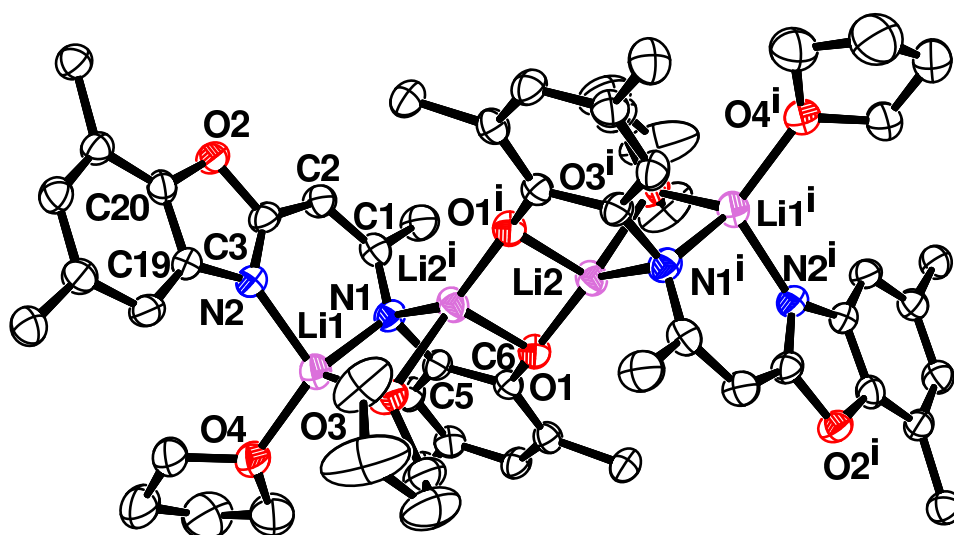


figure 32 : Vue ORTEP de **19b**. Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : N1–C1 1,322(6), C1–C2 1,400(6), C2–C3 1,399(6), C3–N2 1,323(6), Li1–N1 1,997(8), Li1–N2 1,960(8), Li2–N1 2,140(8), Li2–O1 1,849(8), Li2ⁱ–O1 1,917(8), N1–C1–C2 123,6(4), C1–C2–C3 124,9(4), C2–C3–N2 131,4(4).

Le ligand symétrique de type LX₃ n'a ainsi pas été isolé comme désiré, mais en lieu et place a été obtenu un ligand de type LX₂ dianionique possédant un cycle benzoxazole. De manière inattendue, ce proligand résulte du départ formel d'une molécule de méthane issue de la rupture d'une liaison C–(α -CH₃), processus ayant lieu uniquement lors de la déprotonation par *n*BuLi, qui semble plus favorable que la décyclisation du dihydrobenzoxazole **18b** déprotoné. La suite de réactions depuis le cation **[17b][BF₄]** est ainsi présentée par le schéma 35. **19b** présente également une structure dimérique centrosymétrique. Tout comme dans **11b**, l'encombrement stérique important autour du groupement phénolate empêche la coordination de l'atome d'oxygène O1 à plus de deux atomes de lithium, nommément Li2 et Li2ⁱ. Le fragment β -diiminate est plan, contenant l'atome de lithium Li1 (déviations moyennes de 0,28(2) Å), et est également coplanaire avec le cycle benzoxazole et le noyau aromatique qui lui est accolé, délocalisant la charge négative sur l'ensemble de ce système entièrement conjugué.

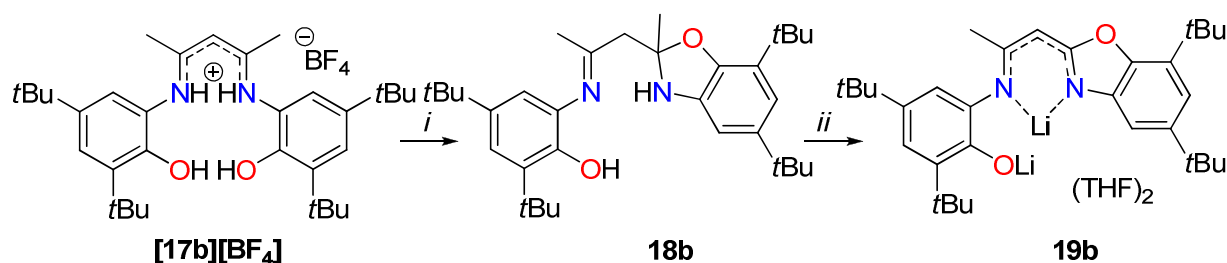


schéma 35 : synthèse de **18b** puis de **19b** à partir de **[17b][BF₄]** ; conditions : i) NEt₃, Et₂O, 20 °C, 1h ; ii) *n*BuLi, THF, –78 °C

Ce proligand, à environnements électronique et stérique radicalement différents de **11a,b**, pourrait permettre de développer une chimie de coordination clairement distincte de

celle de ses deux autres analogues, même s'il souffre d'une synthèse dont le rendement est relativement faible (45 % depuis les produits de départ), et qui est parfois hasardeuse (reproductibilité de la dernière déprotonation assez faible).

V.3 β-dicétone plus encombrée

Les fonctions carbonyles sont trop exposées à l'attaque nucléophile de la fonction phénol apportée par **1a,b** après condensation pour permettre l'obtention d'un ligand symétrique stable de type LX₃, la formation d'un cycle benzoxazole étant toujours thermodynamiquement plus favorable. La création de ce noyau aromatique est par ailleurs toujours le processus le plus favorable même lorsque R = *t*Bu, *i.e* quand la fonction phénol est la plus encombrée. Ainsi, afin de limiter cette réaction, l'utilisation d'une β-dicétone plus encombrée pourrait s'avérer intéressante. De la même façon que l'acétylacétone, la 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione a été condensée avec l'aminophénol le plus encombré **1b** dans le THF. Seuls les réactifs de départ ont pu être identifiés après plusieurs jours d'agitation. L'introduction des groupements électrodonneurs et surtout très encombrés que sont les *t*Bu autour de la fonction carbonyle abaisse considérablement son électrophilie et la désactive vis-à-vis de l'attaque nucléophile du dérivé anilinique. Un agent d'activation tel que l'APTS est nécessaire pour catalyser la réaction, présentée sur le schéma 36. Malheureusement, outre une réaction très lente, seul le produit **20b** a pu être identifié dans le brut réactionnel, par spectroscopie RMN ¹H couplée à la spectrométrie de masse, méthode permettant d'identifier la forme protonée de **20b**. Ainsi la gêne stérique imposée par la β-dicétone n'aura eu comme effet que de ralentir l'attaque de **1b**, la formation du benzoxazole **20b** devant ensuite être rapide car aucun intermédiaire cétoénamine n'a pu être identifié durant le suivi cinétique de la réaction.

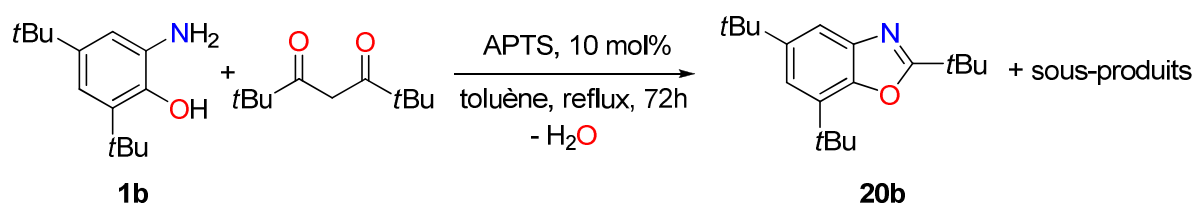


schéma 36 : Condensation de **1b** et la 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione via catalyse acide

Cette approche synthétique semble ainsi inappropriée pour obtenir les ligands β-diiminate symétriques de type LX₃ désirés.

VI Conclusions et perspectives

Les ligands dissymétriques et dianioniques de type LX₂, neutres **10a,b** et lithiés **11a,b**, ont été synthétisés avec de bons rendements (85%) à partir des produits commerciaux correspondants. La synthèse, bien qu'ayant rencontré de nombreux obstacles, reste simple de mise en œuvre, notamment grâce au suivi par spectroscopie RMN de la résonance du proton β-CH, très sensible à son environnement électronique. Bien que parfaitement caractérisées, les formes neutres **10a,b** qui se présentent sous la forme d'huiles assez visqueuses, risquent d'être moins faciles d'emploi lors de réactions de protonolyse avec des sels métalliques basiques de type Ln(N(TMS)₂)₃ par exemple, par rapport aux réactions de métathèse de leurs analogues lithiés **11a,b** avec des sels d'halogénures (ou assimilés) de lanthanides ou actinides. Cette

dernière voie sera donc la principale voie employée pour l'exploration de la chimie de coordination de ces nouveaux ligands. Par ailleurs, la synthèse du composé potassique **12b** étant peu reproductible, l'emploi de son analogue lithié **11b** prévaudra dans les synthèses à venir.

Plusieurs domaines d'exploration sont envisageables concernant les difficultés discutées dans ce chapitre :

- a) La plus immédiate serait d'optimiser la synthèse des ligands potassiques **12a,b** pour obtenir des rendements quasi-quantitatifs à partir de la forme neutre **10a,b**. Le remplacement de KH par une autre base potassique de type K^+B^- semble inévitable, le temps de réaction restant trop important avec cet hydruure pratiquement insoluble (schéma 37). L'emploi de $K(N(TMS)_2)$ comme substitut pourrait se révéler plus adéquat car il est soluble dans le toluène et le sous-produit $HN(TMS)_2$ est volatil et soluble dans l'hexane. Ces prolégands seraient ainsi plus utiles dans les réactions de métathèse avec des halogénures métalliques avec la formation de sels inorganiques de type KX moins solubles que les analogues lithiés LiX . Cependant, la caractérisation du ligand reste problématique en terme du nombre de molécules de solvant coordonnées.

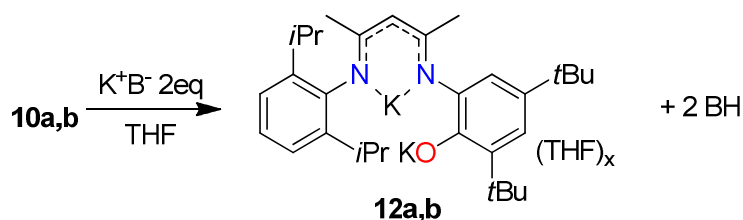


schéma 37 : Synthèse de **12a,b** via déprotonation de **10a,b** par une base potassique KB

- b) L'étude détaillée du mécanisme menant au produit non désiré de type benzoxazole apporte une compréhension fine de l'incidence de l'apport de fonctions acides dans la chimie des ligands β-diiminate. Suivant le protocole opératoire adopté pour la synthèse des prolégands dissymétriques, la famille des ligands β-diiminate fonctionnalisés pourrait être aisément agrandie selon plusieurs axes :
- Modification de la fonction acide apportée, notamment avec une amine secondaire (figure 33), adaptée pour la coordination des métaux f (car base dure) et portant un groupement pendant R_3 proche du centre métallique et donc à même de modifier sensiblement sa sphère de coordination.
 - Variation de manière plus importante des groupements aliphatiques R_1 et R_2 portés par les noyaux aromatiques.
 - Augmentation de la denticité du ligand par l'apport de base de Lewis neutre (BL = éther, amine tertiaire) en remplacement de la di-*isopropylaniline* : la sphère de coordination du centre métallique serait ainsi plus prompte à être satisfaite d'une seule molécule de ligand, laissant ainsi une (Ln) ou deux (An) liaisons $M-X$ (X^- = halogénure ou assimilé), facilement mises à contribution dans des réactions d'activation de petites molécules ou en catalyse.

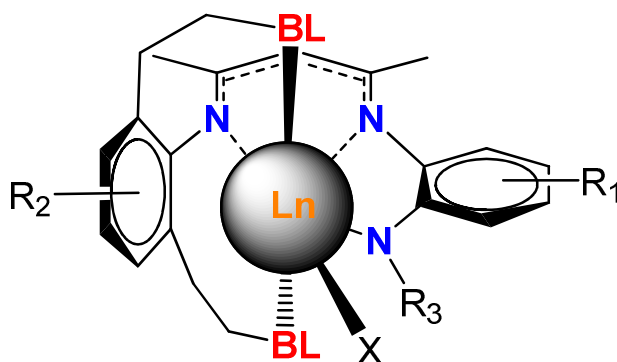


figure 33 : Fonctionnalisations possibles de ligands β-diiminate sur un métal lanthanidique

- c) L'obtention d'un ligand trianionique tétradente symétrique de type LX_3 pourrait être facilitée en mettant à profit la présence de l'aminophénol **1a,b** potentiellement doublement oxydable (schéma 38). La formation d'un cycle benzoxazole ayant été clairement identifiée comme résultant de l'attaque de la fonction phénol de la première amine condensée, l'oxydation de **3a,b** en **A** pourrait permettre de contourner ce problème en transformant simplement l'aminophénol en iminoquinone. Par ailleurs, elle permettrait d'obtenir un intermédiaire potentiellement assez électrophile, grâce au groupement électroattracteur quinone, pour subir la condensation de l'aminophénol **1a,b** sans aide électrophile, pour générer **B**. Ce dernier n'existant pas sous la forme d'un iminium serait stable vis-à-vis de l'attaque du phénol, et une simple déprotonation suivie d'une double réduction permettrait d'obtenir le proligand potassique désiré **C**.

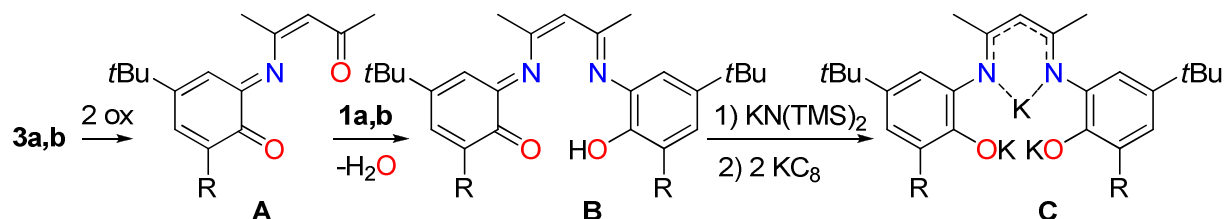


schéma 38 : Approche synthétique du ligand trianionique potassique **C** via oxydation puis réduction.

Références

- (1) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066.
- (2) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- (3) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- (4) Ayala, C. N.; Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Krempner, C. *Dalton Trans.* **2009**, 9237–9245.
- (5) Yoshifuji, M.; Nagase, R.; Inamoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 873–876.
- (6) Piesik, D. F.-J.; Range, S.; Harder, S. *Organometallics* **2008**, *27*, 6178–6187.
- (7) Sakida, T.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2280–2283.
- (8) Mayoral, M. J.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 974–978

Chapitre 3

Chimie de coordination des ligands R^{NNO}

Chapitre 3 : Chimie de coordination des ligands ^RNNO

I Introduction

Les ligands β -diiminate sont connus pour stabiliser de nombreux centres métalliques, notamment ceux de transition, et les architectures ainsi créées peuvent être utilisées dans de nombreux domaines d'applications. Le plus populaire d'entre eux, $[(2,6\text{-di}i\text{PrC}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}]^-$, noté L^- (figure 34), permet entre autres la création de liaisons métal-métal aux degrés d'oxydation non conventionnels ($\text{Mg}^{\text{I}}\text{-Mg}^{\text{I}}$, Stasch)¹ et l'activation de petites molécules telles que le dioxygène ($[\text{LNi}^{\text{I}}]_2$, Driess)² ou le diazote ($[\text{LFe}^{\text{II}}]_2$, Holland).³ Il se distingue aussi par des performances remarquables en catalyse homogène (comme pour la polymérisation de l'éthylène par $[\text{LNi}^{\text{II}}]$, Arthur).⁴ Par ailleurs, la richesse de la chimie impliquant les ligands NacNac est non seulement supportée par une modularité structurale relativement facile d'accès, mais aussi accrue par la flexibilité de ce squelette, différents modes de coordination à des ions métalliques leur étant accessibles.

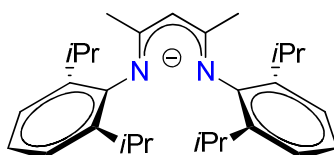


figure 34 : Ligand $[(2,6\text{-di}i\text{PrC}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}]^-$, noté L^-

I.1 Modes de coordination

La délocalisation de la charge négative sur les 5 atomes du squelette NacNac permet d'envisager plusieurs modes de coordination à un centre métallique, comme illustré en figure 35. Le plus courant demeure le mode $\kappa^2\text{-(N,N)}$ (**A**), le métal étant chélaté par les deux azotes et coplanaire au squelette du ligand. Cet arrangement est favorisé avec un ion métallique à environnement tétraédrique, tel que le magnésium(II)⁵, ou plan carré, tel que le cobalt(II).⁶

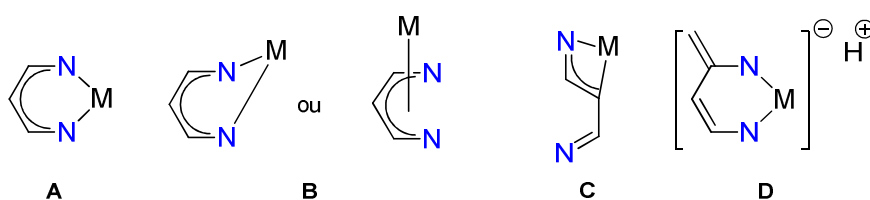


figure 35 : Modes de coordination d'un ligand β -diiminate lié à un seul centre métallique (les groupements pendants, hors un méthylène pour **D**, sont omis par souci de clarté)

Le mode de coordination **B** est une variante conformationnelle de **A**, dans laquelle le métallacycle à six centres est représenté par une forme de type bateau, et possède une forme limite où l'ion métallique et le carbone central sont assez proches pour considérer le ligand comme lié *via* l'ensemble de son système π , selon une coordination de type η^5 . Ce dernier est particulièrement adapté aux métaux de transition riches possédant des orbitales d de symétrie adaptée,⁷ la forme bateau étant généralement associée aux ions métalliques fortement encombrés par leur sphère de ligands.⁸

La forme 1-aza-allyl (**C**), dans laquelle la charge négative est centrée sur 3 atomes pour former une liaison de type $\eta^3-(N,C,C')$, reste un mode de coordination assez rarement rencontré, principalement pour les espèces métalliques de taille importante et encombrées stériquement, comme dans les complexes de l' U^{III} présentés en figure 38.^{9,10} **D** représente une forme tautomérique de **A**, un proton étant abstrait d'un CH_3 périphérique, par le métal lié au ligand ou plus généralement par une base extérieure. Un ligand dianionique méthylénique est ainsi formellement formé, hautement réactif vis-à-vis d'espèces électrophiles, tel qu'illustré par le complexe de Sm^{III} en schéma 39.¹¹

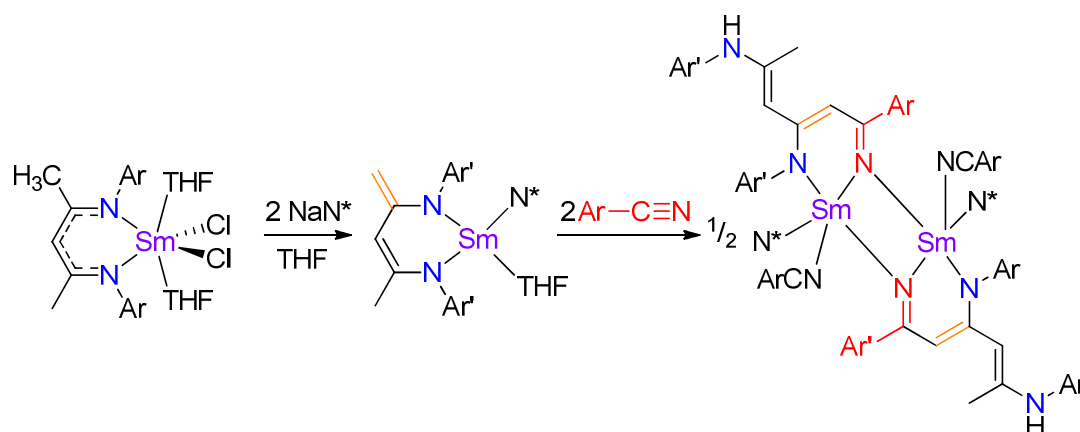


schéma 39 : Formation d'un complexe de Sm^{III} supporté par un ligand NacNac dianionique et insertion subséquente d'un nitrile

On notera enfin qu'un ligand NacNac peut être lié à deux centres métalliques, de même nature ou non, et selon des modes de coordination différents. Pour exemple, Lappert *et al.* ont synthétisé un complexe binucléaire du barium stabilisé par trois ligands NacNac non équivalents faisant apparaître les modes de coordination **F** et **H** (figure 36), tandis que le mode **E**, forme limite de celui de type **F** apparaît dans $[Li\{CH(C(Ph)NTMS)_2\}\{Li(CH(TMS)_2\}]$ ($R = 2,6$ -diisopropylphényl).¹²

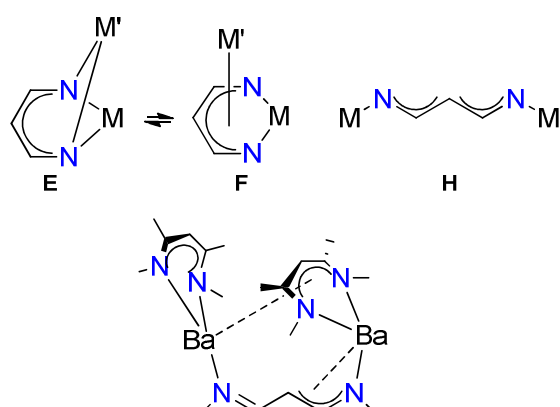


figure 36 : Modes de coordination de ligands NacNac avec plusieurs centres métalliques et exemple les illustrant

I.2 Complexes de lanthanides et d'actinides

La chimie de coordination des ligands NacNac avec les ions lanthanides est devenue elle aussi un domaine déjà mature. Les premiers représentants des complexes β -diiminate de lanthanides ($\text{Ln} = \text{Sm}$,^{13,14} Gd ,¹³⁻¹⁵ et Yb ⁷) sont apparus au cours de ces 20 dernières années. La faible influence du champ électronique des ligands sur les métaux 4f a été exploitée de façon remarquable, la variation de la taille de l'ion lanthanide trivalent dans une cage spécifique de ligands permettant l'optimisation d'un système catalytique. Par exemple, le complexe de Nd^{III} , représenté en figure 37, qui a été utilisé avec l'assistance de $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ dans la polymérisation catalytique de l'isoprène à tacticité extrêmement contrôlée, est bien plus efficace que son homologue de Sm^{III} .¹⁶ Toutefois, on notera que la variation sur le squelette NacNac du ligand reste limitée à moins d'une dizaine d'exemples dans la littérature.

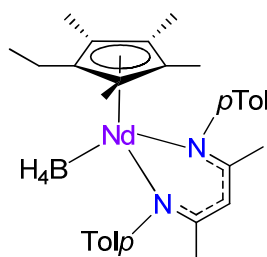


figure 37 : Complexe NacNac de Nd^{III} utilisé dans la polymérisation catalytique de l'isoprène

Tandis que les exemples de complexes de lanthanides à base de ligands β -diiminate sont maintenant nombreux, ceux impliquant les éléments 5f naturels, *i.e.* thorium et uranium, sont bien plus rares, et synthétisés principalement au cours de ces dernières années (figure 38). Les premiers représentants pour l'uranium et le thorium ont été synthétisés par Lappert *et al.* en 1995⁹ et 1997,¹⁷ respectivement. Il a fallu attendre l'année 2004 pour voir apparaître un nouveau complexe de U^{IV} par Kiplinger,¹⁰ et surtout ces 5 dernières années, avec l'isolement d'uranyles penta- et hexavalents par Hayton.¹⁸⁻²⁰ Très récemment, l'équipe de Kiplinger a synthétisé une dizaine de nouveaux complexes de U^{IV} ²¹ et du Th^{IV} ,^{21,22} structuellement caractérisés, molécules simples d'accès qui joueront à plein le rôle de précurseurs dans la chimie des composés NacNac des actinides, pour l'heure encore peu développée.

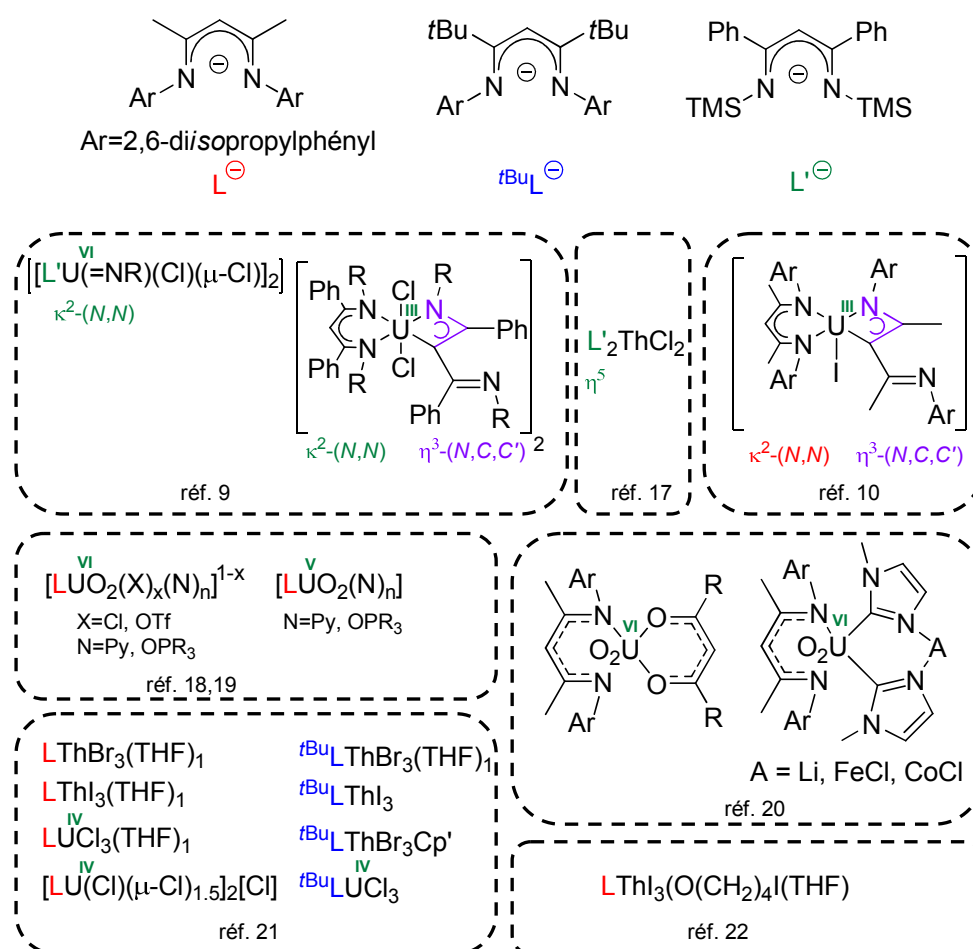


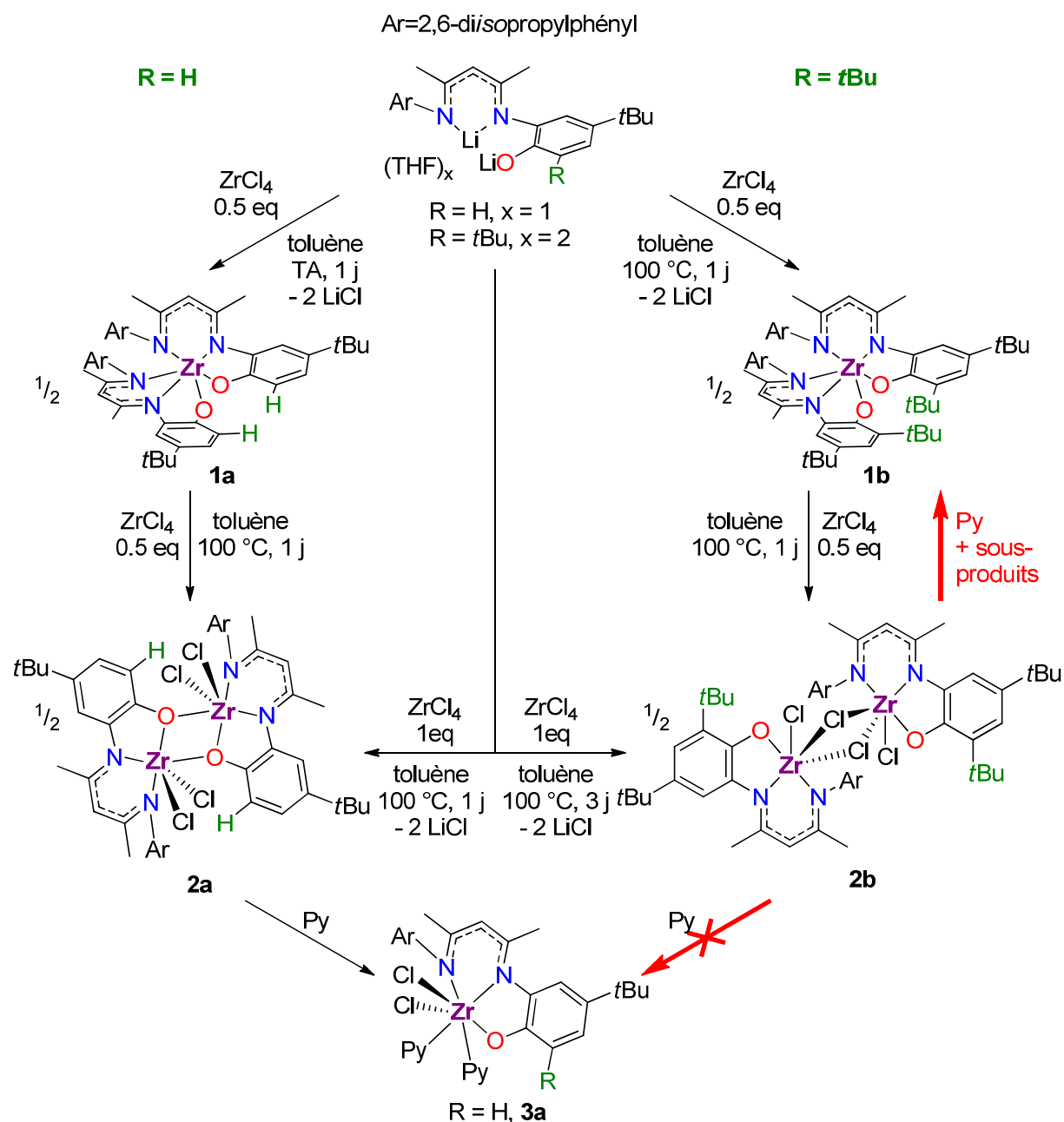
figure 38 : Ligands NacNac et leurs complexes d'actinides naturels

La chimie de coordination des deux ligands R^{NNO} décrits dans le chapitre précédent a ainsi été explorée avec les lanthanides (La, Ce, Yb) et les actinides (U, Th), et comparée à celle d'un métal de transition (Zr). L'influence du groupement R sur la structure des complexes générés a été examinée.

II Complexes du zirconium(IV)

Les sels lithiés $R^{NNO}Li_2$, dianioniques, ont été engagés dans des réactions de métathèse de sels avec un ou deux équivalents de chlorure de zirconium(IV), selon les voies réactionnelles explicités en

schéma 40. Des complexes de Zr^{IV} stabilisés par un ligand (complexe dit par la suite *mono*) ou deux (complexe dit *bis*) ont ainsi pu être isolés et caractérisés, permettant d'étudier l'influence de l'encombrement stérique apporté par le ligand.


 schéma 40 : Synthèse des complexes du zirconium(IV) **1a**, **1b**, **2a**, **2b** et **3a**

II.1 Complexes bis

La réaction du ligand lithié $RNNO Li_2$ avec $ZrCl_4$ dans les proportions 2 : 1 se manifeste instantanément par l'apparition d'une coloration orangée du milieu réactionnel. La formation du complexe bis $(RNNO)_2Zr$ **1** est complète au bout d'une journée dans le toluène à la température ambiante pour $R = H$ (**1a**) et à 100 °C pour $R = tBu$ (**1b**) avec d'excellents rendements (87 et 93 %, respectivement). L'activation thermique nécessaire pour l'obtention du complexe le plus encombré **1b** peut être raisonnablement expliquée par une nucléophilie moins importante de la fonction phénolate du fait de l'encombrement stérique imputé au groupe *tertiobutyle* proche. Des cristaux de **1a**•pentane et de **1b** ont été obtenus par

recristallisation dans le pentane et le toluène, et leurs structures, déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal, sont présentées en figure 39 et en figure 40, respectivement.

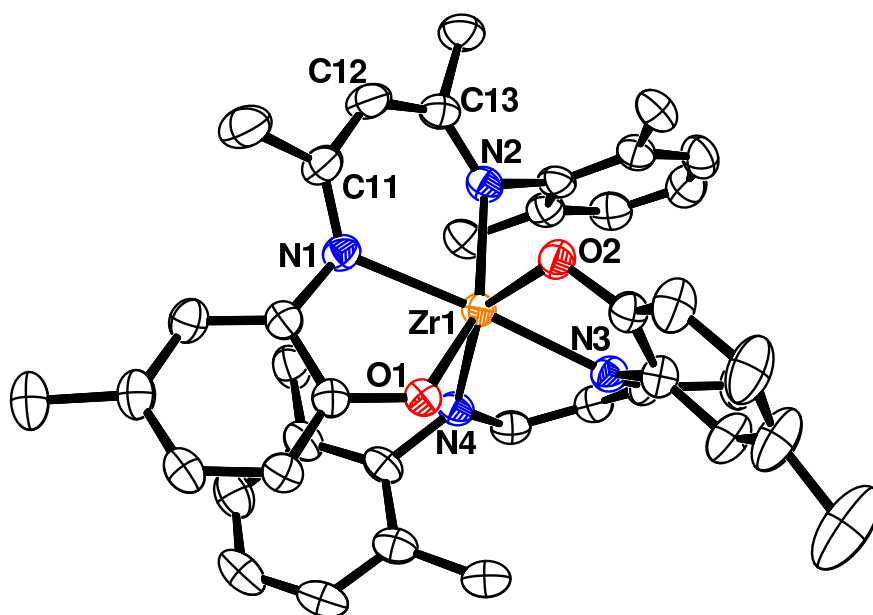


figure 39 : Vue ORTEP de **1a**•pentane; une seule des deux unités indépendantes de **1a** est représentée ; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr1–O1 2,011(2), Zr1–O2 2,029(2), Zr1–N1 2,289(3), Zr1–N2 2,259(3), Zr1–N3 2,225(3), Zr1–N4 2,258(3), N1–C11 1,337(5), N2–C13 1,337(5), C11–C12 1,400(6), C12–C13 1,395(5), N1–C11–C12 122,9(3), C11–C12–C13 130,1(4), C12–C13–N2 123,6(3).

Les structures de **1a** et **1b** présentent des ligands κ^3 -coordinés, le squelette β -diiminate étant (*N,N'*)-chélate, permettant de les ranger dans la série des ligands de type LX_2 dans la classification de Green.²³ Les distances Zr–N1, Zr–N2 et Zr–O1 de 2,2212(13), 2,2815(13) et 2,0302(11) Å dans **1b** et celles moyennes de 2,26(3), 2,264(7) et 2,021(9) Å dans **1a**, respectivement, sont similaires à celles mesurées dans des complexes de Zr^{IV} supportés par des ligands β -diiminate monoanioniques et phénolate, par exemple Zr–N = 2,202(2) Å dans $[Zr\{(ArN=CMe)_2CH\}Cl_3]^{24}$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃) et Zr–O = 2,0357(3) Å dans $[Zr\{N(tBu)(2-O-3,5-*t*Bu_2-C_6H_2)\}_2(THF)_2]^{25}$. Les valeurs moyennes des distances N–C et C–C respectivement de 1,334(4) et 1,404(9) Å pour **1b** (1,37(5) et 1,396(5) Å pour **1a**), sont intermédiaires entre celles de liaisons simples et doubles (moyennes N=C et N–Csp² de 1,279 et 1,465 Å,²⁶ et C=C et Csp²–Csp² de 1,34 et 1,47 Å,²⁷ respectivement). Elles témoignent de la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble de ce système conjugué. La planéité du squelette β -diiminate en atteste également, avec des angles N–C–C et C–C–C voisins de 120°.

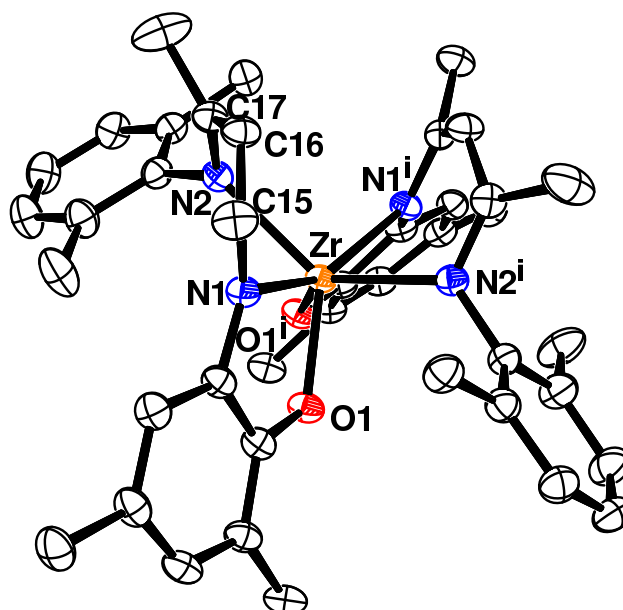


figure 40 : Vue ORTEP de **1b**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* ont été omis; code de symétrie : $i = 1 - x, y, 3/2 - z$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr–O1 2,0302(11), Zr–N1 2,2212(13), Zr–N2 2,2815(13), N1–C15 1,338(2), N2–C17 1,330(2), C15–C16 1,395(2), C16–C17 1,412(2), N1–C15–C16 119,57(15), C15–C16–C17 124,51(16), C16–C17–N2 122,73(15).

Outre ces similarités, l'influence de l'encombrement stérique de ces ligands s'illustre par de nombreuses différences notamment à l'état solide, tant sur le squelette NacNac que sur la géométrie de la molécule dans son ensemble.

En effet, à cause de la conformation en « U » des squelettes β -diiminate et à la congestion stérique importante que l'ensemble des deux ligands apporte, le cation métallique n'a d'autre choix que d'adopter une conformation bateau (type **B**) par rapport aux deux ligands. Cette géométrie est nettement plus accentuée dans **1b** que dans **1a**, avec une distance moyenne entre l'ion métallique et le plan moyen des 5 atomes du squelette plus petite dans ce dernier (0,652(5)–1,105(4) Å dans **1a** vs 1,477(2) Å dans **1b**). On notera également un léger écartement du carbone central dans **1b** (distance au plan moyen des deux liaisons C–N de 0,274(3) Å), qui est plus grand que dans **1a** (0,021(6)–0,185(5) Å), mais qui reste encore trop faible pour considérer une éventuelle coordination de type η^5 avec l'ion métallique dans **1b** (distance Zr–Ccentral de 3,246 Å, trop grande par rapport à celle de 2,544(2) Å entre le métal et le centroïde du ligand Cp dans le complexe $Cp_2ZrCl[(\kappa^2-(N,N'))((PhN)_2CH)]$ par exemple).²⁸

Les structures de **1a** et **1b** diffèrent nettement par la géométrie du polyèdre à six sommets (d'ordre 6) de coordination de l'ion métallique, discriminée par l'angle dièdre θ (figure 41) caractérisé par la moyenne des angles entre les médianes des deux faces triangulaires définies par les atomes O1, N1 et N2ⁱ et leurs images par le centre d'inversion dans **1b**, et O1, N1 et N4 d'une part et O2, N2 et N3 d'autre part pour l'un des isomères de **[1a]₂**. On remarquera ainsi que **1b** adopte une géométrie de type *pseudo*-prisme triangulaire, caractérisé par un angle dièdre proche de 0 ° ($\theta = 9,2$ °). En conséquence, l'ion métallique est notablement déplacé du plan moyen contenant les trois atomes donneurs des ligands formant

ces faces ($d = 1,36(1)$ Å pour **1b**). Quant à **1a**, l'angle dièdre moyen de $40,5^\circ$ atteste d'une géométrie de type *pseudo*-octaédrique, moins contrainte, avec une distance moyenne entre le centre métallique et les trois atomes donneurs des faces triangulaires plus faible ($1,24(2)$ Å). Cette différence de sphère de coordination est également visible lorsqu'on considère l'angle dièdre formé entre les deux plans contenant le squelette NacNac des deux ligands. La géométrie de type *pseudo*-octaédrique de **1a** est caractérisée par un tel angle [$80,09(13)$ et $75,78(15)^\circ$ pour les deux molécules indépendantes], tandis que les ligands β -diiminate se font remarquablement face [angle de $19,31(3)^\circ$] dans **1b**. La différence d'environnement stérique est sensible non seulement sur la structure des complexes *bis* de Zr^{IV} à l'état solide, mais joue également sur leurs propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, **1b** étant beaucoup moins soluble dans le toluène que **1a**, ce dernier étant légèrement soluble dans des hydrocarbures tel que le pentane.

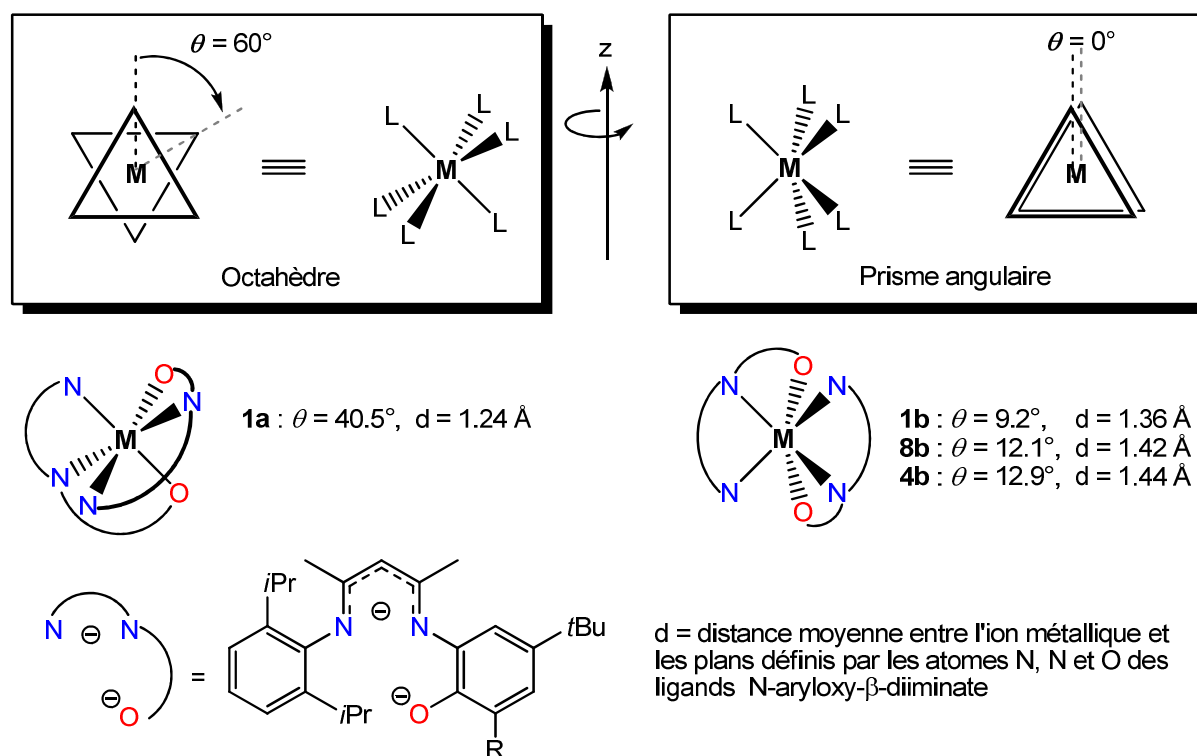


figure 41 : Polyèdres de coordination dans les complexes *bis* et définition de l'angle dièdre entre deux faces triangulaires

Dans les deux structures, l'ion zirconium possède une sphère de coordination complètement saturée et sans autre liaison exploitable en catalyse, comme celles de type halogène-métal ou alkyl-métal. L'obtention de complexes *mono*, où le centre métallique ne serait lié qu'à un seul ligand, préserverait deux liaisons $\text{Zr}-\text{Cl}$ du précurseur métallique, potentiellement utilisables par la suite.

II.2 Complexes *mono*

L'addition d'un équivalent de chlorure de zirconium tétravalent sur une solution de ligand ^RNNOLi₂ dans le toluène fournit après chauffage à 100°C pendant 1 ou 3 jours les complexes *mono* **2a** et **2b** (

schéma 40, voies centrales). La cinétique lente de ces réactions permet l'observation par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C du complexe *bis* comme intermédiaire réactionnel vers le dérivé *mono* **2**. Cette évolution s'explique par la faible solubilité du précurseur métallique dans le solvant choisi. L'ajout d'un équivalent de précurseur métallique sur le complexe *bis* **1** correspondant fournit quantitativement le composé *mono* **2** (voies périphériques). Les deux composés **2a** et **2b** ont des solubilités assez faibles dans les solvants organiques tels que le toluène. Leurs structures à l'état solide ont été déterminées par analyse par diffraction des rayons X de cristaux apparus par recristallisation dans le benzène deutéré. Celles-ci sont présentées en figure 42 pour [**2a**]₂•6C₆D₆ et en figure 43 pour **2b**•C₆D₆ et font apparaître dans les deux cas des dimères neutres. De même que dans les complexes *bis*, les moyennes des distances Zr–N d'une part et C–N et C–C du squelette NacNac d'autre part appartiennent à la gamme de valeurs attendues (respectivement 2,20(8), 1,35(2) et 1,39(2) Å pour [**2a**]₂•6C₆D₆ et 2,20(1), 1,350(4) et 1,396(4) Å pour **2b**•C₆D₆).

L'influence de l'encombrement stérique autour de la fonction phénolate du ligand est décisive sur la formulation du complexe *mono* généré avec le précurseur de zirconium tétravalent. En effet, une gêne spatiale moindre (R = H) autorise la coordination de l'oxygène selon un mode pontant μ_2 entre les deux unités métalliques, reléguant les anions chlorures à une coordination de type κ^1 terminal avec les ions zirconium. A l'inverse, une gêne stérique plus contraignante avec un groupe *t*Bu en *ortho* de l'oxygène phénolique dans **2b** lui impose une coordination μ_1 à un seul ion zirconium, la structure dimérique étant assurée cette fois-ci par deux chlorures pontants. Ces différences de comportement sont reflétées par des variations notables des longueurs des liaisons Zr–O et Zr–Cl. En effet, les distances Zr–O observées sont plus grandes en moyenne dans **2a** que celles des liaisons Zr–O(μ_1) figurant dans le complexe **2b** par exemple (2,17(6) Å pour **2a** vs 1,976(3) Å pour **2b**). Ces distances Zr–O(μ_2) sont d'ailleurs représentatives de celles répertoriées dans la littérature entre un zirconium tétravalent et un oxygène pontant de type phénolate (2,167-2,303 Å, 2,219(6) Å en moyenne).²⁹ Les liaisons Zr–Cl sont quant à elles nettement distinctes dans **2b** selon le mode de coordination de l'ion chlorure, et similaires à celles trouvées dans d'autres espèces dimériques de Zr^{IV} (distances moyennes Zr–Cl(pontant) et Zr–Cl(terminal) de 2,589(2)³⁰ et 2,440(3) Å,³¹ respectivement). On notera également que la deuxième molécule de **2a**, non représentée en figure 42, exhibe un chlorure ayant un caractère pontant asymétrique entre les deux ions zirconium (distances Zr3–Cl6 et Zr4–Cl6 de 2,5273(15) et 2,9087(15) Å, respectivement).

Dans les deux dimères **2a** et **2b**, chaque ion zirconium est placé au centre d'une sphère de coordination d'ordre 6, partageant un côté défini par les deux atomes pontants, *i.e.* O1 et O2 pour **2a** et Cl1 et Cl1ⁱ pour **2b**. Dans l'unité de **2a** décrite en figure 42, l'ion métallique s'inscrit dans un prisme triangulaire déformé, ses faces étant définies par les atomes N1, N2, Cl2 et O1, O2, Cl1 (Zr1) d'une part et N3, N4, Cl3 et O1, O2, Cl4 (Zr2) d'autre part, admettant un angle dièdre moyen de 16(7)°. A l'inverse, les ions Zr^{IV} dans **2b** ont une sphère de coordination de type *pseudo*-octaédrique, les faces étant définies d'une part par les atomes de chlore Cl1, Cl1ⁱ et Cl2 et les atomes donneurs du ligand N1, N2 et O1 admettant un angle dièdre moyen de 62(7)°. Chaque centre métallique est déplacé d'une distance moyenne au squelette β -diiminate de 1,36(1) Å pour **2a** et de 0,952(6) Å pour **2b**, imposant une

conformation de type bateau (**B**). On remarquera que ces valeurs sont plus faibles que pour les complexes *bis*, dans lesquels la contrainte stérique de deux ligands proches est plus forte et repousse davantage l'ion métallique. Enfin, un léger déplacement du carbone central du squelette NacNac vers le Zr^{IV} est notable, de 0,109(7) Å pour **2b**, plus dispersé pour **2a** (0,127(9)–0,252(9) Å, 0,19(5) Å en moyenne).

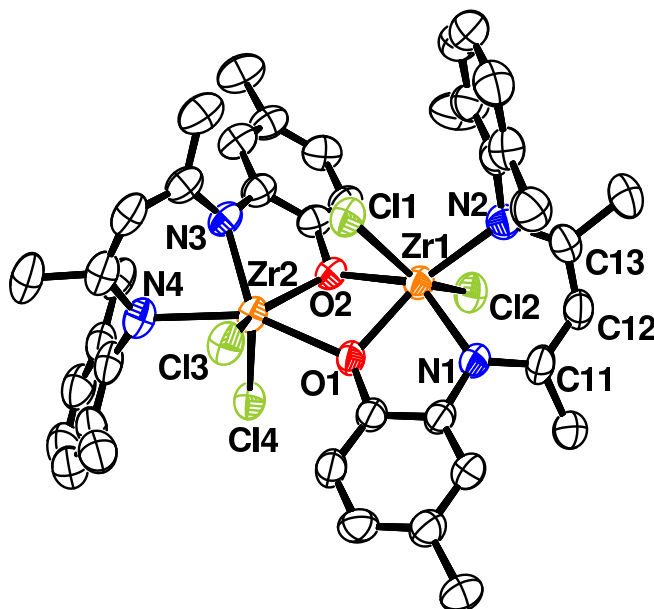


figure 42 : Vue de ORTEP $[2a]_2 \cdot 6C_6D_6$; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu, les molécules de solvant et une unité de **2a** ont été omis par souci de clarté; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr1–Cl1 2,4867(15), Zr1–Cl2 2,4150(16), Zr2–Cl3 2,4027(15), Zr2–Cl4 2,4058(16), Zr1–N1 2,129(4), Zr1–N2 2,243(5), Zr2–N3 2,112(4), Zr2–N4 2,326(5), Zr1–O1 2,119(4), Zr1–O2 2,197(4), Zr2–O1 2,231(3), Zr2–O2 2,214(4), N1–C11 1,381(7), N2–C13 1,337(7), C11–C12 1,366(8), C12–C13 1,394(9), N1–C11–C12 121,6(2), C11–C12–C13 129,3(6), C12–C13–N2 121,7(5)

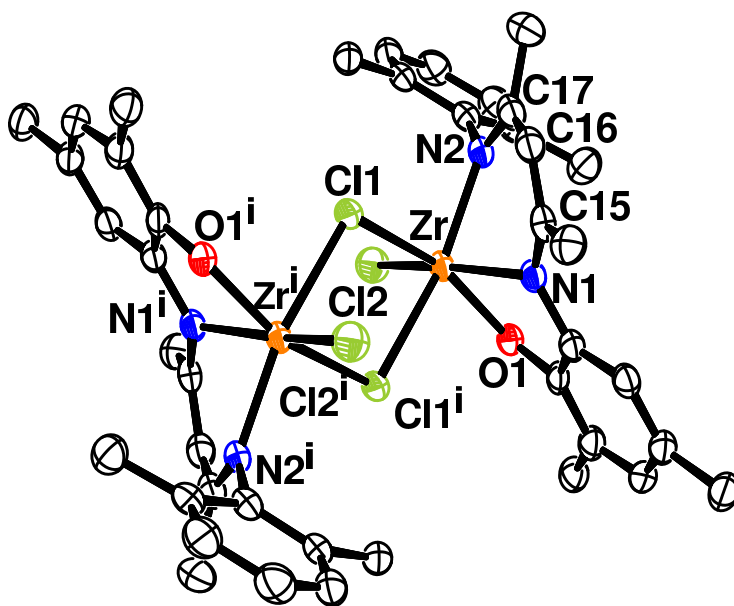


figure 43 : Vue ORTEP de $2b \cdot C_6D_6$; Les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu et la molécule de solvant ont été omis par souci de clarté; code de

symétrie : $i = 1 - x, 1 - y, -z$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr–Cl1 2,5744(13), Zr–Cl1ⁱ 2,6016(12), Zr–Cl2 2,4179(14), Zr–O1 1,976(3), Zr–N1 2,211(4); Zr–N2 2,184(4), N1–C15 1,353(7), N2–C17 1,346(7), C15–C16 1,400(7), C16–C17 1,392(8), N1–C15–C16 120,2(5), C15–C16–C17 128,9(5), C16–C17–N2 122,7(5)

L'emploi d'un solvant plus coordonnant, tel que la pyridine, a été envisagé pour permettre l'obtention de complexes *mono* monomériques par saturation de la sphère de coordination de l'ion métallique. Le complexe **2a** a ainsi été transformé après dissolution dans la pyridine en l'espèce monomérique **3a**, dont la structure, présentée en figure 44, a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **2a** dans la pyridine. A l'inverse, l'analogue **2b** basé sur le ligand le plus encombré ($R = tBu$) fournit dans les mêmes conditions et parmi des produits non identifiés, le complexe *bis* **1b**, caractérisé par diffraction des rayons X de plusieurs cristaux, lequel met en lumière des phénomènes de redistribution de ligands.

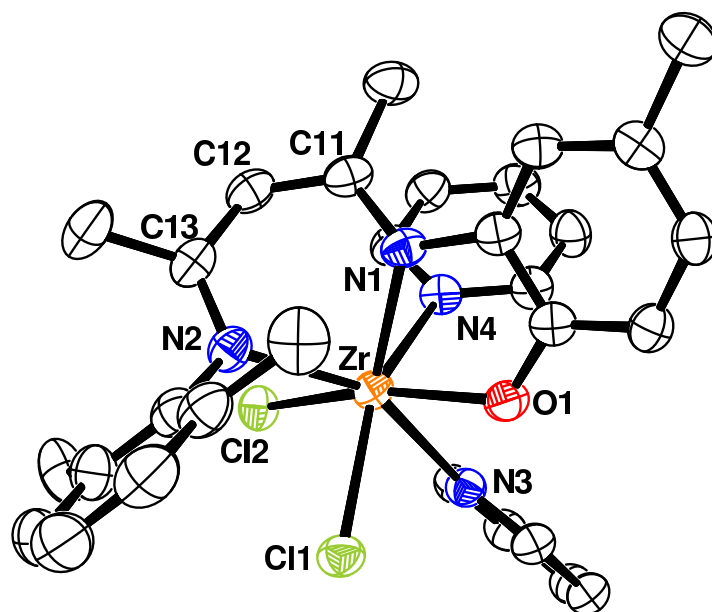


figure 44 : Vue ORTEP de **3a**·py; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* et la molécule de solvant ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr–O1 2,0447(16), Zr–N1 2,1953 (18), Zr–N2 2,3454(19), Zr–N3 2,4644(18), Zr–N4 2,4321(19), Zr–Cl1 2,4769(6) Zr–Cl2 2,5141(6), N1–C11 1,350(3), N2–C13 1,311(3), C11–C12 1,382(3), C12–C13 1,425(4), N1–C11–C12 119,5(2), C11–C12–C13 123,5(2), C12–C13–N2 121,9(2)

A l'image du complexe *bis* **1a**, les distances moyennes Zr–N, Zr–O, Zr–Cl, C–N et C–C de **3a** avec des valeurs respectives de 2,27(8), 2,0447(16), 2,50(2), 1,33(2) et 1,40(2) Å, appartiennent à la gamme de celles observées précédemment. Elles reflètent d'une part le caractère terminal μ_1 tant des chlorures que de l'oxygène phénolique et confirment d'autre part la délocalisation de la charge négative sur le squelette NacNac. La coordination à l'oxygène O1 impose encore une fois une géométrie de type bateau du métallacycle, le centre métallique étant déplacé de 1,554(2) Å par rapport au plan moyen du squelette β -diiminate. Cette valeur relativement importante par comparaison aux précédentes est sans doute à corrélérer à l'environnement autour du centre métallique différent de **3a**, ce dernier étant heptacoordiné avec la présence de deux molécules de solvant supplémentaires, dans un

environnement de prisme triangulaire défini par les faces N1-C11-N4 et O1-C12-N2 et coiffé par l'atome N3.

III Complexes de lanthanides

Les paramètres géométriques des ligands semblant dominer la formation des complexes organométalliques avec le zirconium(IV), leur influence devrait être tout autant sensible avec les lanthanides trivalents. Par ailleurs, à ligands fixes, l'influence de la taille du centre métallique sur les paramètres géométriques des complexes formés pourra être évaluée tout au long de la série lanthanidique, illustrée par l'emploi de précurseurs de l'ytterbium, du terbium et du cérium trivalents.

III.1 Complexes de l'ytterbium(III)

La réaction de métathèse de sels entre le chlorure d'ytterbium(III) et deux équivalents de ligand lithié encombré ($R = tBu$) produit dans le toluène et après une journée le complexe ate *bis* **4b** (schéma 41, voie de droite), avec un très bon rendement (82 %). Une diffusion lente de pentane dans une solution de **4b** dans l'éther diéthylique a permis d'obtenir des cristaux orangés, analysés par diffraction des rayons X pour identifier l'analogue **4b'**, dans lequel les molécules de THF coordonnées au cation lithium dans **4b** ont été substituées par une molécule d'éther. Sa structure est présentée en figure 45.

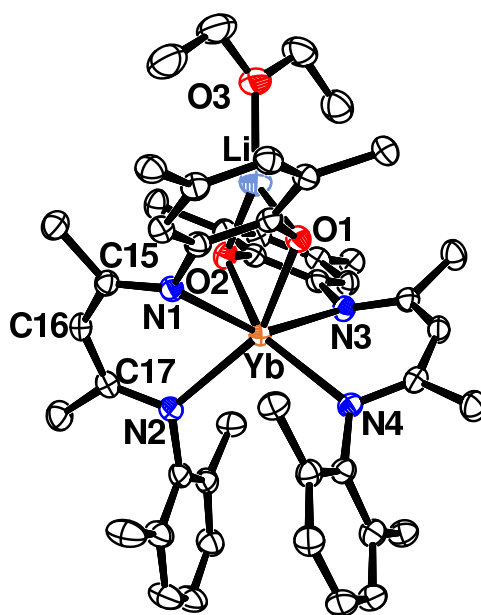


figure 45 : Vue ORTEP de **4b'**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å) : Yb–O1 2,2242(12), Yb–O2 2,2345(12), Yb–N1 2,3507(13), Yb–N3 2,3425(14), Yb–N2 2,3792(14), Yb–N4 2,3725(14), N1–C15 1,329(2), C15–C16 1,412(2), C16–C17 1,403(2), C17–N2 1,346(2).

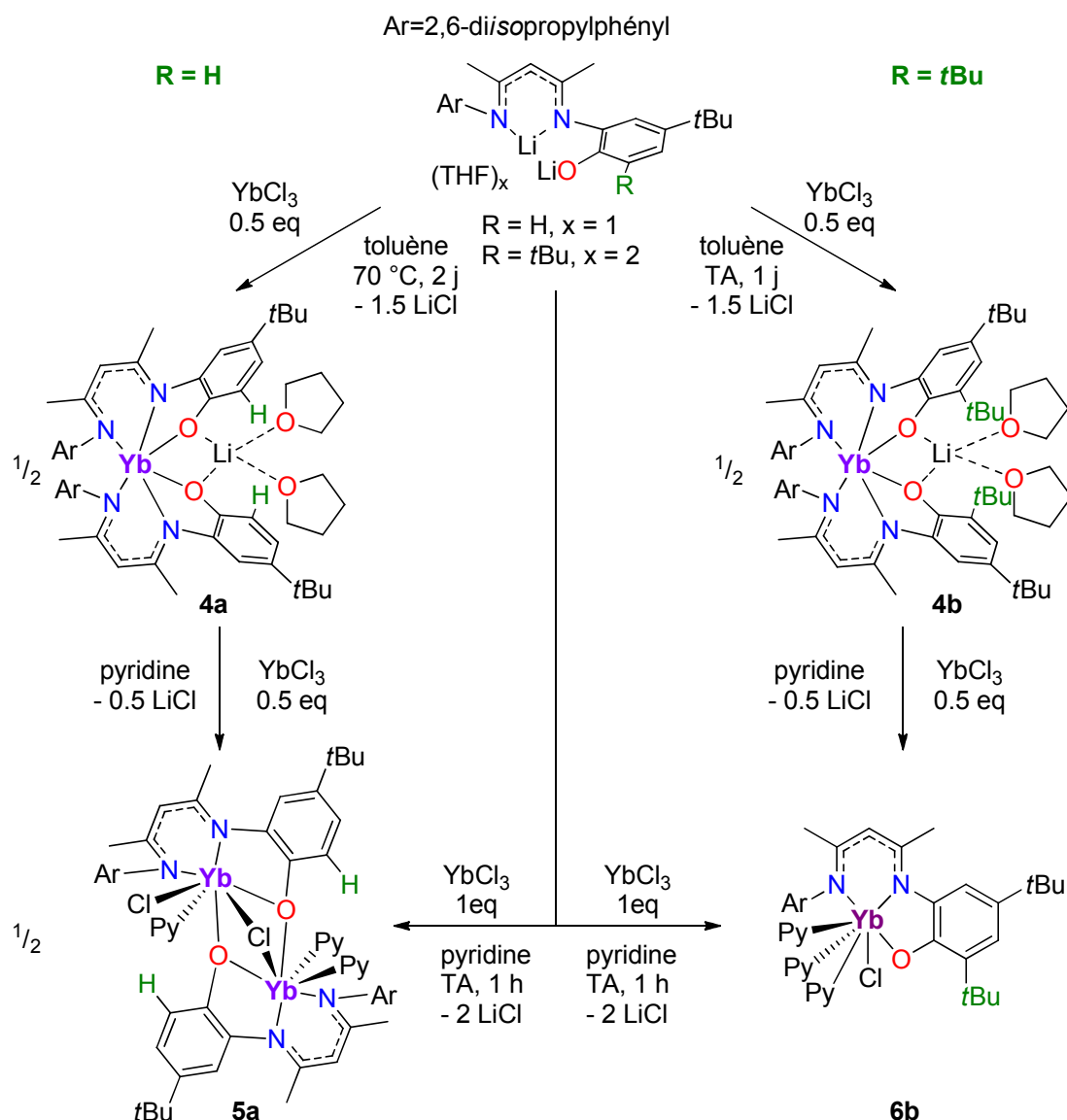


schéma 41 : Réactivité du chlorure d'ytterbium(III) avec les ligands lithiés $R_{NNO}Li_2$

La structure de l'anion **4b'**, quasi-symétrique selon un axe C_2 , est clairement distincte de celle du complexe *bis* de Zr^{IV} **1b**. Les interactions électrostatiques entre le complexe anionique et le contre-cation Li^+ imposent une géométrie octaédrique déformée par le lithium ponté entre les atomes d'oxygène phénolique des deux ligands. Cette configuration permet au cation hexacoordiné Yb^{3+} d'être plus proche que dans **1b** du plan moyen du squelette NacNac des deux ligands (déplacements hors du plan de 1,020(2) et 1,037(2) Å). Les squelettes NacNac possèdent des paramètres géométriques semblables à ceux observés précédemment et dans la littérature (distances N–C, C–C et angle interne moyens de 1,338(9), 1,408(4) Å et 127(4) °, respectivement), confirmant la délocalisation de sa charge négative sur tout son système π . Par ailleurs, les distances Yb–N sont très représentatives de celles rapportées dans la littérature pour des complexes de l' Yb^{III} à base de ligands β -diiminate (2,234–2,442 Å, 2,309(7) Å en moyenne).³² La coordination de type μ_2 des oxygènes phénoliques allonge notablement la liaison Yb–O (2,229(5) Å) par rapport à un oxygène de type μ_1 , comme attendu selon les nombreux exemples déjà répertoriés (1,969–2,399 Å, 2,134(4) Å en

moyenne pour la liaison Yb–O(μ_1),³³ 2,099–2,324 Å, 2,212(7) Å en moyenne pour la liaison Yb–O(μ_2 (Li))³⁴.

Le complexe *bis* **4a** analogue à **4b** a pu être synthétisé dans des conditions similaires, à partir du ligand ^HNNOLi₂(THF) et du chlorure d'ytterbium(III). Sa signature en spectroscopie RMN ¹H est similaire à celle de **4b**, mais sa structure n'a pas pu être déterminée faute d'obtention de cristaux d'assez bonne qualité. A l'image de la réactivité de ce ligand vis-à-vis du Zr^{IV}, le complexe *bis* **4a** est transformé en complexe *mono* **5a** par ajout de YbCl₃. **5a**, cristallisé sous la forme **5a**•2Py et dont la structure est représentée en figure 46, est également obtenu directement à partir d'un mélange équimolaire du précurseur métallique et du ligand.

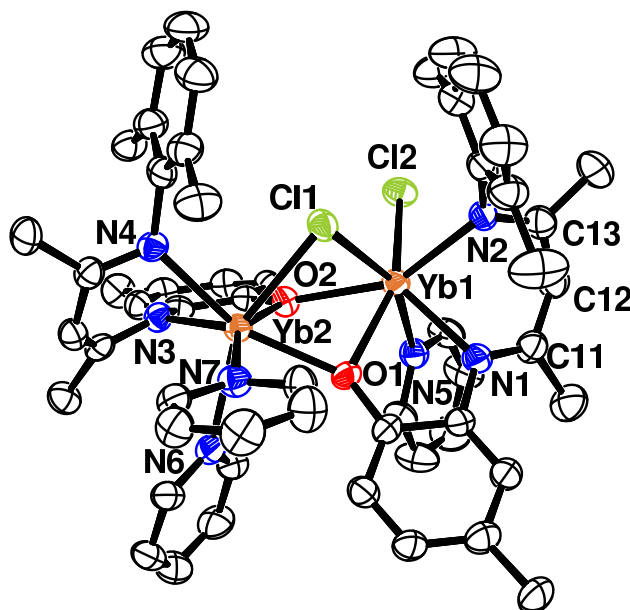


figure 46 : Vue ORTEP de **5a**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Yb1–O1 2,325(3), Yb2–O2 2,260(3), Yb1–N1 2,275(4), Yb2–N3 2,240(4), Yb1–N2 2,398(4), Yb2–N4 2,418(4), Yb1–Cl1 2,6726(12), Yb2–Cl1 2,6329(12), Yb1–Cl2 2,6057(12), N1–C11 1,346(6), C11–C12 1,405(7), C12–C13 1,439(7), C13–N2 1,318(6).

La structure dimérique de **5a** met une nouvelle fois en évidence l'influence de l'encombrement stérique autour de l'oxygène phénolique sur son mode de coordination. Comme dans l'analogue du Zr^{IV} **2a**, ces oxygènes phénoliques sont coordonnés selon un mode μ_2 entre les deux unités métalliques avec une distance moyenne Yb–O de 2,31(3) Å typique de celles trouvées dans la littérature (2,157–2,452 Å, 2,285(5) Å en moyenne).³⁵ Les deux centres métalliques évoluent dans un environnement de type prisme triangulaire défini, pour Yb1, par les faces Cl1–Cl2–N2 et O1–N1–N5 coiffées par l'atome O2, et pour Yb2 par les faces Cl1–N4–N7 et O2–N3–N6 coiffées par l'atome O1. Leur sphère de coordination étant complétée différemment par des molécules de pyridine selon le nombre d'atomes de chlore qui les entoure. Les modes de coordination μ_1 du chlorure Cl2 et μ_2 de Cl1 sont corroborés par des distances Yb–Cl (2,6057(12) et 2,65(2) Å en moyenne) semblables à celles mesurées dans des structures analogues (pour Yb–Cl(μ_1) : 2,469–2,674 Å, 2,555(3) Å en moyenne;³⁶ pour Yb–Cl(μ_2) : 2,562–2,789 Å, 2,662(4) Å en moyenne).³⁷ Les paramètres structuraux du squelette NacNac (distances N–C, C–C et angles internes N–C–C, C–C–C et C–C–N moyens

de 1,33(2), 1,42(2) Å et 122(2) °, respectivement) et les distances Yb–N (2,32(6) Å en moyenne) sont quant à eux similaires à ceux discutés précédemment. A l'image de **2a**, le ligand β-diiminato de type LX₂ est coordonné selon un mode κ²-(N,N'), les centres métalliques étant fortement déviés du plan moyen des squelettes NacNac (1,69(2) Å).

On remarquera que la synthèse de **5a** est nécessairement effectuée dans un solvant coordonnant tel que la pyridine, la présence de plusieurs molécules de solvant dans la structure de **5a** en attestant. Cependant, un complexe monomérique similaire à **3a**, a priori favorisé dans de tels milieux, n'est pas observé, la structure dimérique étant probablement stabilisée par les oxygènes phénoliques et l'atome de chlore pontant entre les deux cations Yb³⁺. Comme il a pu être observé avec le Zr^{IV}, ces oxygènes sont trop encombrés dans le ligand ^tBuNNO²⁻ pour un tel mode de coordination. Ainsi, l'addition de précurseur métallique sur le complexe *bis* **4b** dans la pyridine permet de préparer le complexe *mono* **6b**, qui est monomérique et dont la structure est décrite en figure 47. Il peut également être synthétisé relativement rapidement à partir d'un mélange équimolaire de ligand lithié ^RNNOLi₂(THF)₂ et de YbCl₃ dans la pyridine. Le centre métallique est coordonné à un ligand NNO de type κ³-(N,N',O), un chlorure terminal et trois molécules de pyridine. Cette sphère de coordination d'ordre 7 correspond à une géométrie de type prisme triangulaire coiffé par l'atome N4. Les faces du prisme, définies par les atomes N1, N3 et O1 d'une part et N2, Cl1 et N5 d'autre part, forment un angle dièdre moyen θ de 4(4) °. Les distances moyennes Yb–Cl, Yb–N, N–C et C–C (respectivement 2,3410(10), 2,34(8), 1,336(1) et 1,38(4) Å) ainsi que la déviation du centre métallique par rapport au plan moyen du squelette NacNac (1,672(4) Å) sont semblables à celles discutées auparavant, tandis qu'on retrouve une distance Yb–O1 (2,178(3) Å) typique d'un oxygène non ponté. Aucune réaction conduisant à la formation d'un complexe dimérique analogue à **2b** n'est observée lorsqu'on utilise un solvant non coordonnant.

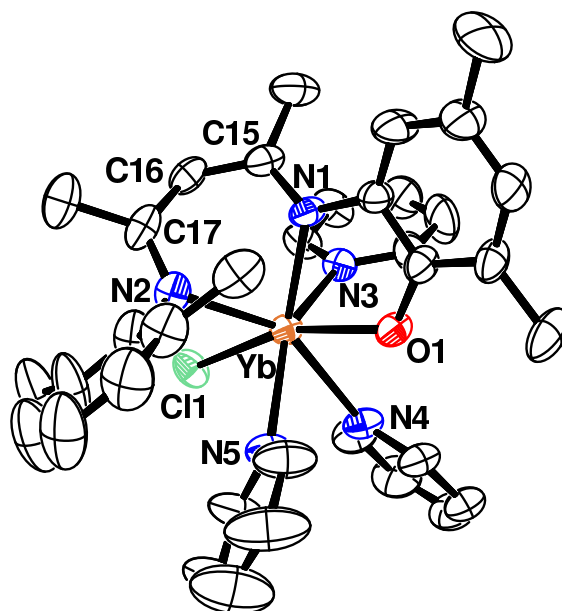


figure 47 : Vue ORTEP de **6b**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Yb–Cl1 2,6410(10), Yb–O1 2,178(3), Yb–N1 2,262(4), Yb–N2 2,424(4), Yb–N3 2,478(4), Yb–N4 2,575(3), Yb–N5 2,441(4), N1–C15 1,337(5), N2–C17 1,334(6), C15–

C16 1,399(6), C16–C17 1,431(7), N1–C15–C16 118,8(4), C15–C16–C17 124,7(4), C16–C17–N2 121,2(4).

III.2 Complexes du terbium(III)

De la même manière que pour l'ytterbium trivalent, les complexes *bis* de Tb^{III} **7a** et **7b** ont été synthétisés à partir du triflate de terbium(III) et de deux équivalents de ligands lithiés ^RNNOLi₂. La structure de **7b**•C₆D₆, déterminée par DRX sur des monocristaux obtenus par recristallisation de **7b** dans le benzène deutéré, est présentée en figure 48. De la même manière que pour l'analogue de l'Yb^{III} **4b**, l'ion métallique se trouve dans un octaèdre déformé par la présence du cation lithium. Les ligands ^tBuNNO²⁻, de type LX₂ selon la classification de Green, présentent des paramètres structuraux semblables à ceux discutés auparavant (valeurs moyennes des liaisons N–C et C–C de 1,33(3) et 1,41(2) Å, respectivement). La longueur des liaisons Tb–N appartient à la gamme de distances rapportées dans la littérature pour des liaisons entre un ion Tb^{III} et les atomes d'azote d'un ligand β-diiminate (2,33-2,39 Å, 2,36(1) Å en moyenne).³⁸ La distance Tb–O est quant à elle intermédiaire entre celles avec un oxygène phénolique μ₁ (2,105-2,515 Å, 2,264(5) Å en moyenne)³⁹ et μ₂ entre deux ions Tb^{III} (2,246-2,459, 2,358(6) Å en moyenne),⁴⁰ et correspond à l'unique autre exemple comportant un oxygène μ₂(Li) (2,341(3) Å).⁴¹ Par ailleurs, ces distances évoluent naturellement avec la taille de l'ion lanthanide, tout comme sa déviation par rapport aux plans des ligands NacNac (1,166(16) et 1,149(12) Å), comparativement avec les distances observées avec l'ion Yb^{III} plus petit. Le spectre RMN ¹H de **7b** montre des pics de résonance des protons largement déplacés dans la zone paramagnétique, de –157 à –497 ppm, ce qui est cohérent avec la présence d'un ion lanthanide 4f⁷. L'addition d'un équivalent supplémentaire de Tb(OTf)₃ provoque la dégradation du complexe *bis* en plusieurs produits non identifiés, comme le montre le nombre très important de pics de résonance dans la zone paramagnétique. Un seul équivalent de ligand ^tBuNNO²⁻ semble donc insuffisant pour saturer convenablement la sphère de coordination de l'ion Tb^{III}, de rayon ionique plus grand que celui de Yb^{III}. Cette tendance est encore plus nette lorsqu'on considère le ligand le moins encombré, avec R = H. Ce dernier réagit de manière analogue en ce qui concerne la formation du complexe *bis*, le composé **7a** étant identifié par la présence d'un seul ligand dans la zone paramagnétique. Toutefois, ce composé a un comportement inattendu à l'état solide. Seul un modèle de structure a pu être établi par analyse de cristaux par DRX, qui fait apparaître deux unités de complexes *bis* pontées par les atomes de lithium (figure 49). Cette coordination selon un mode μ₂ des ions lithium est rendue possible par l'absence de contrainte stérique en *ortho* des oxygènes phénoliques. La dissolution puis l'analyse par RMN ¹H de ces cristaux dans le THF deutéré montre la présence d'un seul ligand ^HNNO²⁻ pour le complexe *bis*, signe que la sphère de coordination du cation lithium a été saturée par le solvant coordonnant THF. Comme pour R = *t*Bu, l'ajout de précurseur métallique sur le complexe *bis* **7a** conduit à la dégradation du milieu réactionnel, visible par une multiplication des pics de résonance des protons.

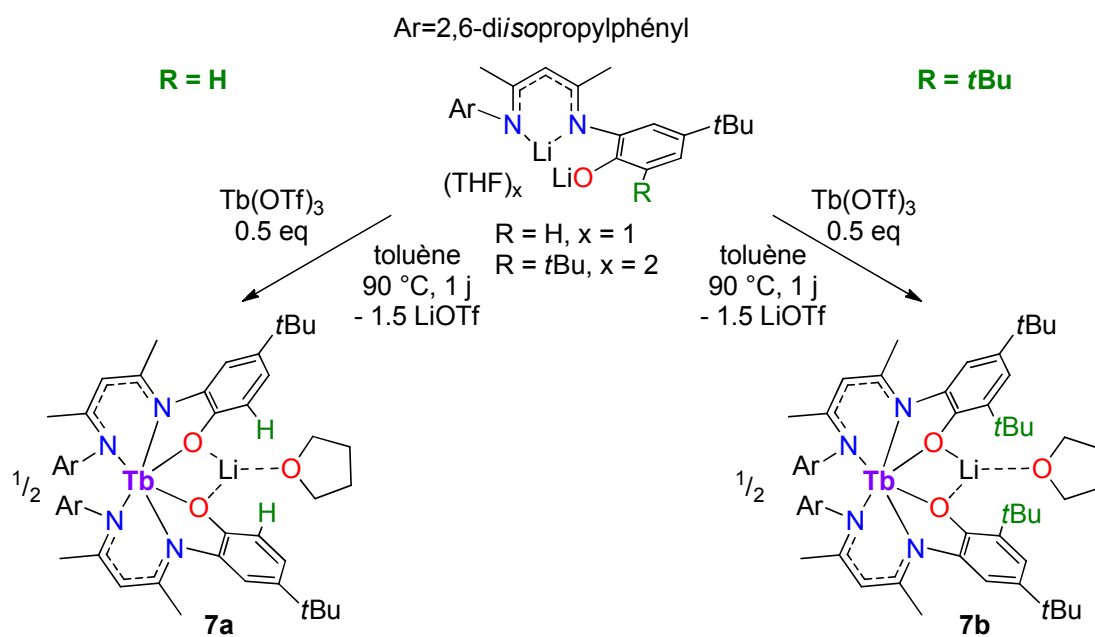


schéma 42 : Synthèse des complexe **7a** et **7b**

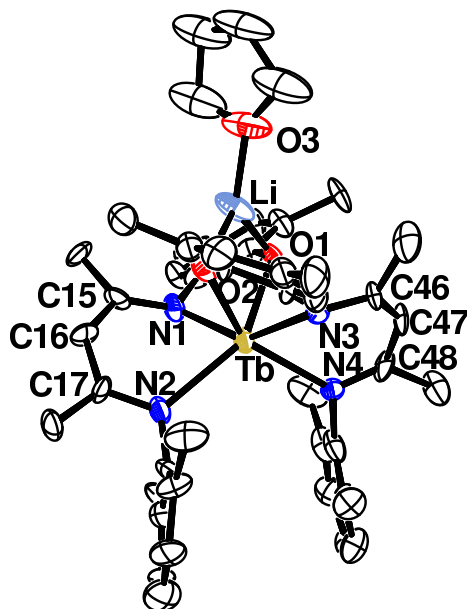


figure 48 : Vue ORTEP de **7b**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å) : Tb–O1 2,299(5), Tb–O2 2,301(6), Tb–N1 2,334(8), Tb–N2 2,463(7), Tb–N3 2,437(6), Tb–N4 2,381(7), N1–C15 1,343(11), C15–C16 1,398(11), C16–C17 1,438(12), C17–N2 1,382(11).

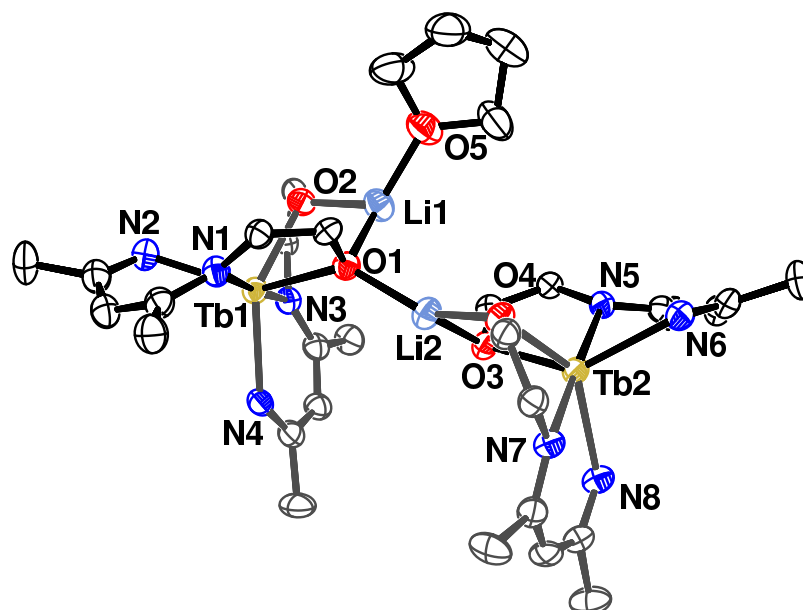


figure 49 : Vue ORTEP du modèle simplifié du complexe **7a**; les ligands sont représentés en noir ou en gris pour une meilleure visualisation des deux unités *bis*.

III.3 Complexes du cérium(III)

La coordination au cérium trivalent, de rayon ionique bien plus grand que ceux du Tb^{III} ou de Yb^{III} , entraîne une différenciation encore plus nette du comportement des deux ligands $^R\text{NNO}^{2-}$. De la même manière qu'avec le Yb^{III} et le Tb^{III} , le complexes *bis* du Ce^{III} **8b** est obtenu après réaction du chlorure de cérium avec deux équivalents de ligand lithié $^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (schéma 43). On notera qu'un solvant plus coordonnant que le toluène est nécessaire à sa formation, probablement à cause de la très faible solubilité du précurseur métallique utilisé. La structure de **8b** est présentée en figure 50 et montre des paramètres structuraux tout à fait semblables à ceux observés pour l'analogue **4b'**. Les interactions électrostatiques entre le complexe anionique et le contre-cation Li^+ gouvernent comme dans le cas de **4b'** la géométrie octaédrique déformée autour de l'ion cérium(III). Le squelette NacNac , lié selon un mode $\kappa^2-(N,N')$, possède les caractéristiques communes aux autres complexes étudiés (distances moyennes $\text{N}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{C}$ de 1,33(1) et 1,400(6) Å, respectivement). La déviation du cation lanthanide par rapport au plan moyen de ce squelette évolue avec la taille de l'ion central hexacoordiné (1,01 pour Ce^{III} vs 0,87 Å pour Yb^{III}), avec une valeur de 1,184(1) Å supérieure à celles observées pour **4b** (1,029(8) Å) et pour **7b** (1,166(13) et 1,149(12) Å). Les distances $\text{Ce}-\text{N}$ (2,52(1) Å en moyenne) sont représentatives de celles observées dans les complexes du Ce^{III} avec des ligands β -diiminato (2,43-2,47 Å, 2,46(2) Å en moyenne).⁴² De la même manière, le caractère μ_2 entre le Ce^{III} et Li^+ des atomes d'oxygène phénolique est sensible dans la longueur de la liaison $\text{Ce}-\text{O}$ (2,372(5) Å en moyenne), supérieures à celles de $\text{Ce}-\text{O}(\mu_1)$ (2,118-2,453 Å, 2,287(9) Å en moyenne),⁴³ mais clairement plus courte que celle d'un groupe oxo pontant entre deux Ce^{III} (2,426-2,453 Å, 2,442(5) Å en moyenne).⁴⁴

Considérant le ligand moins encombré avec $\text{R} = \text{H}$, une réaction est observée lorsqu'il est en présence de CeCl_3 dans le THF à chaud (90 °C), mais aucun complexe n'a pu être

identifié par spectroscopie RMN ou diffraction des rayons X, le milieu réactionnel se dégradant rapidement.

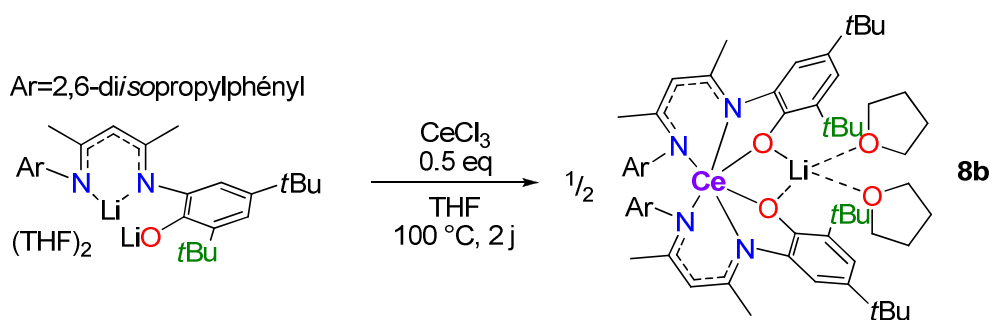


schéma 43 : Synthèse du complexe **8b**

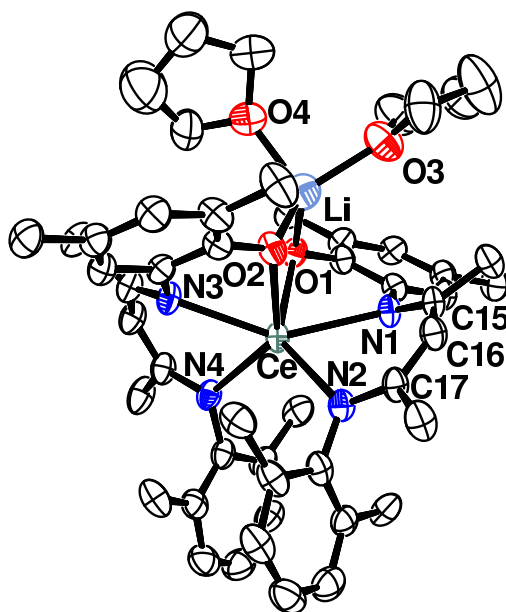


figure 50 : Vue ORTEP de **7b**; Les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en $^\circ$) : Ce–O1 2,366(2), Ce–O2 2,377(2), Ce–N1 2,514(2), Ce–N3 2,502(2), Ce–N2 2,519(2), Ce–N4 2,541(2), N1–C15 1,322(4), C15–C16 1,405(4), C16–C17 1,394(4), C17–N2 1,347(4), N1–C15–C16 123,0(3), C15–C16–C17 129,6(3), C16–C17–N2 125,6(3).

La taille du cation lanthanide trivalent est ainsi un critère important quant à la stabilité des complexes qu'il forme avec le ligand le moins encombré. Un rayon ionique trop grand conduit à l'insaturation de la sphère de coordination de l'ion métallique, permettant ainsi l'incorporation complète ou partielle d'un autre équivalent de ligand et/ou une redistribution des ligands entre complexes.

IV Complexes d'actinides

L'influence de la taille de l'ion métallique sur la structure des complexes β -diiminate a pu également faire l'objet d'une analyse avec les actinides, notamment avec le Th^{IV} et l' U^{IV} , relativement proches du Ce^{III} et au même degré d'oxydation que le Zr^{IV} . Les composés d'actinides comportant des ligands β -diiminate sont d'autant plus intéressants que très peu d'exemples ont été recensés dans la littérature (figure 38).

IV.1 Complexes du thorium(IV)

La taille plus grande de l'ion thorium(IV) par rapport à celle du zirconium(IV) devrait permettre d'accéder à des sphères de coordination originales, en lien avec le nombre de coordination accessible souvent élevé des actinides. La chimie de coordination de cet ion avec les deux ligands $RNNO^{2-}$ est ainsi présentée en schéma 44.

Dans le cas du ligand le plus encombré ($R = tBu$), une réactivité similaire à celle de $ZrCl_4$ a été observée. Le complexe *bis* du Th^{IV} **9b** a été synthétisé avec un rendement quasi quantitatif par réaction de deux équivalents du ligand lithié (voie de droite) avec un seul de $ThCl_4(DME)_2$.⁴⁵ Outre les caractérisations usuelles par spectroscopie RMN multinoyaux et analyse élémentaire, sa structure à l'état solide a été déterminée par diffraction des rayons X sur des cristaux obtenus par recristallisation dans le toluène. Le composé **9b** se révèle être isomorphe au complexe *bis* du Zr^{IV} **1b** (figure 40), comme illustré par la superposition d'un fragment de **9b** avec l'équivalent de **1b** en figure 51. Les paramètres structuraux du squelette NacNac sont ainsi très semblables à ceux de **1b** (distances moyennes N–C et C–C de 1,326(3) et 1,419(8) Å et des angles internes proches de 120 ° (122(3) ° en moyenne), tandis que l'ion thorium est hexacoordiné dans un environnement de type prisme triangulaire avec un angle dièdre entre les deux faces légèrement plus élevé (12,9 °).

Par ailleurs, les distances Th–O et Th–N (respectivement 2,2367(18) et 2,47(3) Å en moyenne) évoluent naturellement avec le rayon ionique grandissant du cation métallique (0,94 vs 0,72 Å pour le zirconium, pour un environnement hexacoordiné), et sont semblables aux longueurs des liaisons Th–O_{Ar} (2,17-2,49 Å, 2,27(1) Å en moyenne)⁴⁶ et Th–N dans les quelques autres complexes β -diiminate du thorium (2,47(4) Å en moyenne).^{17,21,22} Cette évolution est également observée en ce qui concerne la déviation de l'ion actinide par rapport au plan défini par les atomes donneurs d'une face triangulaire (1,44(1) vs 1,36(1) Å pour le complexe de Zr^{IV} *bis* **1b**). Cette faible variation est à opposer à celle relativement importante de la distance de l'ion Th^{IV} par rapport au plan moyen du squelette N–C–C–C–N (1,911(2) vs 1,477(2) Å pour **1b**). Le carbone central est nettement à l'extérieur du plan contenant les fonctions imines (0,315(4) Å), le faisant pointer vers l'ion métallique (3,123(3) Å). On ne peut toutefois pas considérer une coordination de type η^5 du squelette NacNac, la distance moyenne Th–C de 3,11(5) Å entre le squelette et l'ion Th^{IV} étant trop éloignée des valeurs correspondant au ligand η^5 cyclopentadiényle (distance moyenne Th–centroïde d'un ligand Cp de 2,87(4) Å).⁴⁷

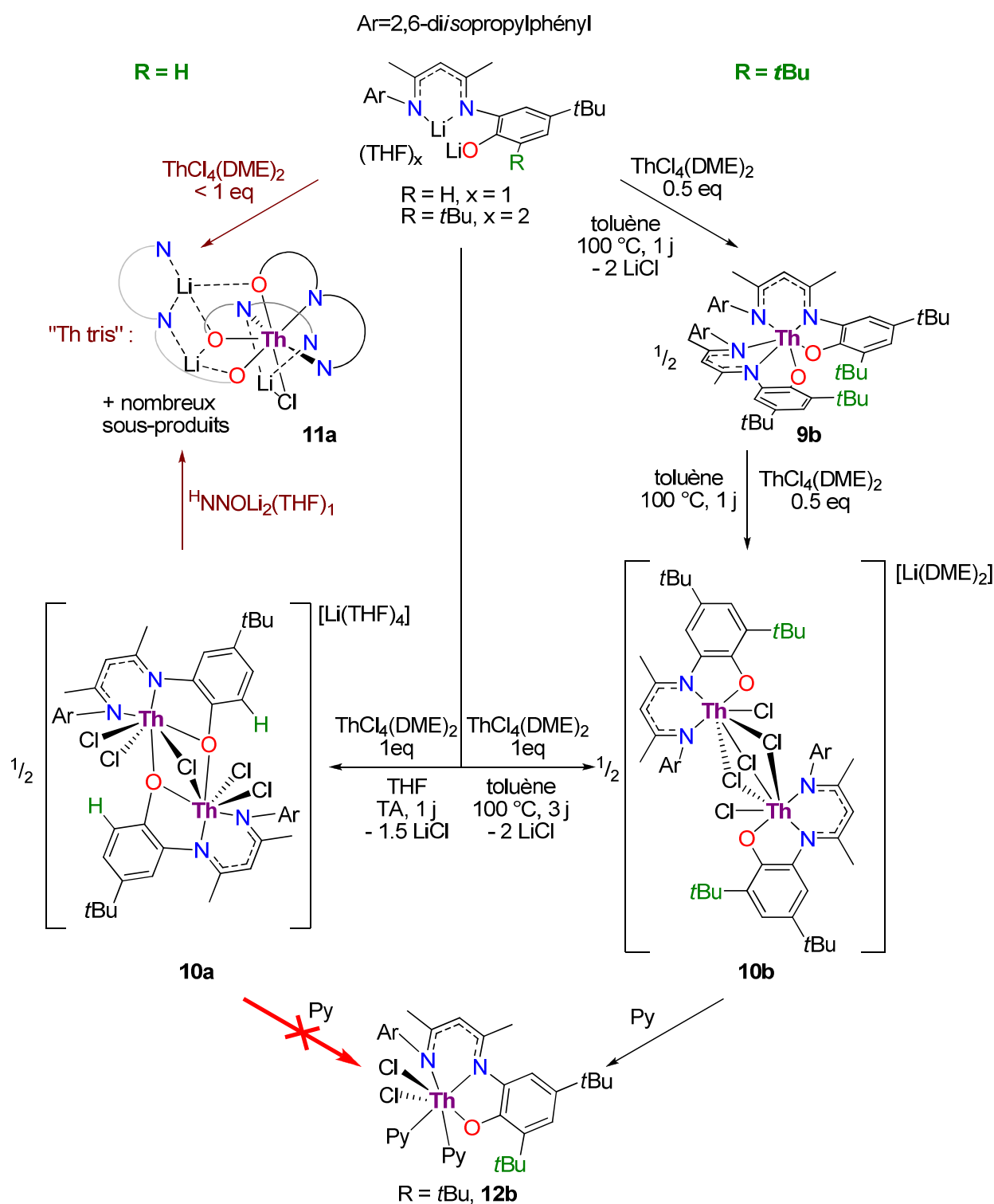


schéma 44 : Chimie de coordination du $ThCl_4(DME)_2$ avec un ou plusieurs équivalents des ligands lithiés $RNNO$; les ligands du composé **11a** sont représentés de la même manière qu'en figure 41

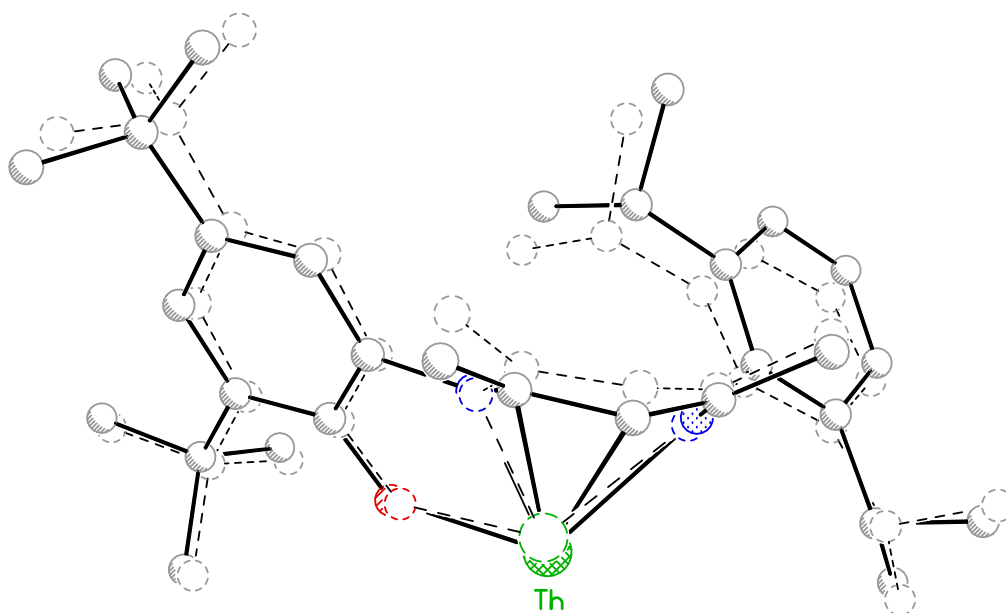


figure 51 : Superposition partielle des complexes **9b** (traits pleins) et **1b** (tirets)

Soumis à un demi-équivalent supplémentaire de chlorure de thorium(IV), le complexe *bis* **9b** est lentement transformé dans le toluène à 100 °C en complexe *mono* **10b**. Ce dernier peut par ailleurs être synthétisé directement à partir d'un mélange équimolaire de ligand lithié et de précurseur métallique (voie centrale droite, schéma 44), le passage par le complexe *bis* étant clairement mis en évidence par spectroscopie RMN multinoyaux. Cette fois-ci, un complexe dimérique « *ate* » et non plus neutre a été isolé, et sa structure, représentée en figure 52, a été identifiée par l'analyse de cristaux de **10b**•2C₆D₆ obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré.

Cette structure diffère de celle de l'analogue du zirconium(IV) **2b** par l'addition d'un chlorure pontant, permise par un ion thorium plus gros et donc prompt à avoir un nombre de coordination plus élevé. Les trois atomes de chlore pontants Cl1, Cl2 et Cl3 définissent ainsi un pseudo-plan de symétrie pour la structure dimérique, dans laquelle le thorium est entouré de 4 atomes de chlore, 2 d'azote et 1 d'oxygène. Les paramètres communs au complexe *bis*, *i.e.* les valeurs des distances Th–N, Th–O, N–C et C–C et le déplacement du Th^{IV} par rapport au plan moyen du ligand NacNac, lui sont similaires en tout point (en moyenne, 2,44(5), 2,22(1), 1,33(1), 1,42(1) et 1,90(2) Å, respectivement). Cette cohérence est également observée pour les distances moyennes des liaisons Th–Cl(terminal) (2,683(7) Å) et Th–Cl(pontant) (2,90(4) Å), comparativement aux quelques exemples rapportés dans la littérature (μ_1 : 2,413-2,793 Å, 2,688(5) Å en moyenne;⁴⁸ μ_2 : 2,81-2,97 Å, 2,89(1) Å en moyenne).⁴⁹ Toutefois, ce complexe présente un mode de liaison différent du ligand β -diiminate, de type η^5 , comme le montrent les contacts entre son squelette N–C–C–C–N et l'ion métallique. En effet, la moyenne des distances Th–C, de 3,0(1) Å, est clairement plus proche de celle des distances Th–Cp évoquées précédemment, à l'instar du premier complexe du Th^{IV} caractérisé par Lappert *et al.*¹⁷ Ces ligands $^{\text{tBu}}\text{NNO}^{2-}$ se comportent ainsi en ligands de type L₂X₂, illustrant une modularité électronique importante selon leur environnement.

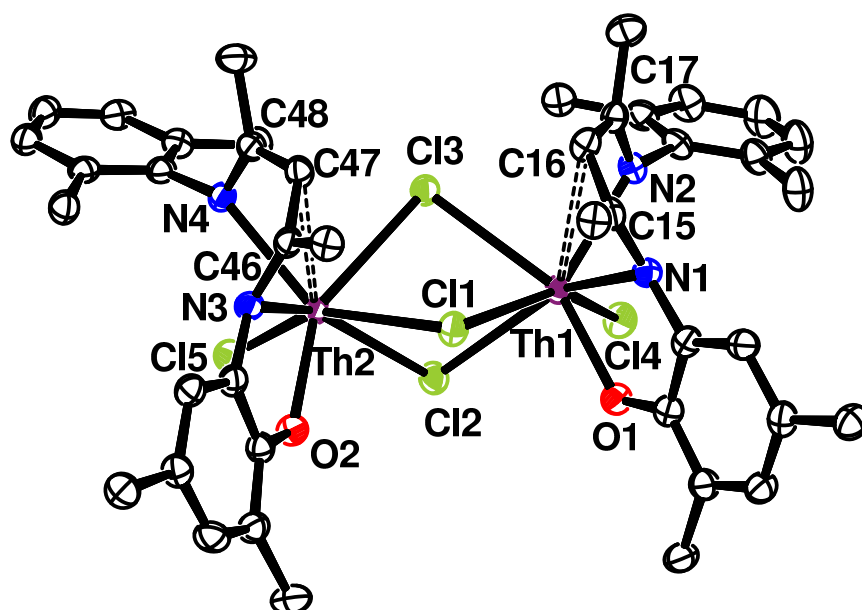


figure 52 : Vue ORTEP **10b**; Les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu, le contre-cation $Li(DME)_2$ et les deux molécules de C_6D_6 ont été omis par souci de clarté; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th1–Cl1 2,8509(6), Th1–Cl2 2,9343(7), Th1–Cl3 2,9030(6), Th1–Cl4 2,6756(7), Th1–O1 2,2031(17), Th1–N1 2,386(2), Th1–N2 2,479(2), Th1–C16 3,106(3), N1–C15 1,337(3), N2–C17 1,319(3), C15–C16 1,408(4), C16–C17 1,426(4), Th2–Cl1 2,8559(6), Th2–Cl2 2,9209(7), Th2–Cl3 2,9410(6), Th2–Cl5 2,6894(7), Th2–O2 2,2299(17), Th2–N3 2,385(2), Th2–N4 2,507(2), N3–C46 1,336(3), N4–C48 1,314(3), C46–C47 1,410(3), C47–C48 1,433(4), N1–C15–C16 119,8(2), C15–C16–C17 126,4(2), C16–C17–N2 120,0(2), N3–C46–C47 120,2(2), C46–C47–C48 126,9(2), C47–C48–N4 121,7(2).

L'analogue **10a** a été obtenu par réaction d'un mélange équimolaire du ligand lithié le moins encombré avec $ThCl_4(DME)_2$ (voie centrale gauche, schéma 44) en remplaçant le toluène par du THF, la réaction étant plus rapide (1 jour) et se déroulant dans des conditions plus douces (20 °C). Des monocristaux jaunes de **10a**•2THF ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF du composé et analysés par diffraction des rayons X, leur structure étant représentée en figure 53. Toutefois, ce composé présente une forte instabilité, rendant toute analyse élémentaire correcte impossible, et la qualité d'analyse par diffraction des rayons X relativement faible (facteur *R*1 de 0.079).

De manière assez similaire à **2a**, les oxygènes phénoliques, moins contraints stériquement, ont remplacé les chlores dans le rôle d'atomes pontants. Un dernier atome de chlore reste tout de même de type μ_2 , comme dans **10b**, complétant la sphère de coordination heptacoordinée des deux unités métalliques pour former un complexe « ate », sans pour autant admettre un plan de symétrie *via* les trois atomes pontants. Les distances moyennes Th–N, Th–Cl(μ_1), Th–Cl(μ_2), C–N et C–C (respectivement 2,45(6), 2,70(1), 2,87(4), 1,33(2) et 1,42(2) Å) entrent parfaitement dans la gamme des valeurs précédemment discutées. Par ailleurs, le squelette NacNac peut une nouvelle fois être décrit comme un ligand de type $L_2X_2 \eta^5$, avec une distance moyenne Th–C de 3,00(6) Å (2,97(2) Å pour le complexe décrit par Lappert)¹⁷ et un déplacement important des ions Th^{IV} hors du plan moyen du squelette N–C–C–C–N (1,97(1) Å).

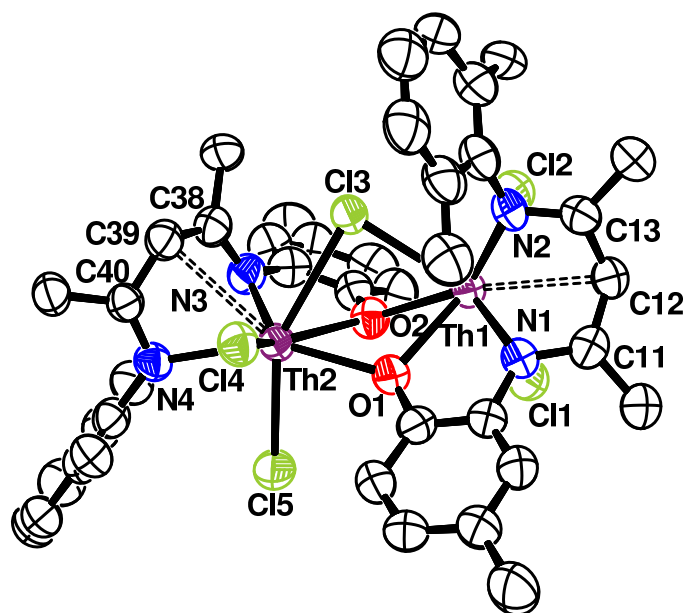


figure 53 : Vue ORTEP **10a**; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ainsi que le contre-cation $Li(THF)_4$ et les deux molécules de THF ont été omis par souci de clarté; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th1–O1 2,436(6), Th1–O2 2,433(6), Th2–O1 2,419(6), Th2–O2 2,475(6), Th1–N1 2,360(8), Th2–N3 2,407(8), Th1–N2 2,512(7), Th2–N4 2,508(7), Th1–Cl3 2,833(2), Th2–Cl3 2,914(2), Th1–C12 2,983(10), Th2–C39 2,977(9), N1–C11 1,35(2), C11–C12 1,39(2), C12–C13 1,44(8), C13–N2 1,340(12).

Les similarités des deux ligands vis-à-vis du thorium tétravalent s'arrêtent toutefois ici. L'ajout supplémentaire d'un équivalent du prolégand lithié $HNNOLi_2$ fournit en lieu et place du complexe *bis* attendu de nombreux produits de dégradation en plus d'une faible quantité du complexe **11a**, identifié par analyse de cristaux obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution du brut réactionnel dans le THF. Sa structure, représentée en figure 54, révèle une architecture composée de trois ligands NNO coordonnés de manière non équivalente autour d'un ion thorium(IV), trois atomes de lithium et un de chlore.

Tandis que l'un des ligands est coordonné selon le mode $\kappa^3-(O,N,N')$ observé dans tous les complexes précédents (en noir sur la figure), le deuxième est de type $\kappa^2-(O,N)$ -chélate (en gris foncé, vers l'arrière) vis-à-vis de l'ion actinide. L'oxygène phénolique (O3) de ce ligand est également pontant avec les cations Li1 et Li2, tandis que l'autre azote (N6), du fait d'une contrainte stérique trop forte ne lui permettant pas d'accéder au thorium, est uniquement lié à un autre Li3. Par ailleurs, l'atome de thorium est lié au seul ion chlorure de la structure, provenant formellement de l'incorporation d'un équivalent du sel LiCl, avec une liaison Th–Cl particulièrement longue (2,7939(10) Å), plus longue que les liaisons entre un thorium et un chlore terminal telles qu'observées dans **10b** et **10a** (2,683(7) et 2,70(1) Å en moyenne, respectivement). Le dernier ligand est quant à lui coordonné au thorium selon un mode $\kappa^1-(O)$, son squelette NacNac étant impliqué uniquement dans des liaisons avec les atomes de lithium environnants Li1 et Li2. La non-équivalence des trois ligands β -diiminate, qui restent tout de même tous chélatants par l'oxygène phénolique, atome plus dur que les azotes du squelette

NacNac dans lequel la charge négative est plus diffuse, est montrée par les longueurs de liaisons des chaînes N–C–C–N correspondantes (figure 55). Le ligand en mode κ^3 (forme limite **A**) correspond à ceux examinés précédemment, sans toutefois le décrire comme un ligand $\eta^5 L_2X_2$ du fait d'une distance moyenne Th–C de 3.20(5) Å trop élevée. La délocalisation de la charge négative sur celui en κ^1 est moins nette, la géométrie presque tétraédrique de N3 allant dans ce sens. En revanche, cette charge négative est très localisée sur l'azote le plus proche du phénolate pour le ligand en κ^2 , décrit selon la forme limite **B**. Celle-ci est notamment corroborée par les différentes longueurs de liaisons N–C et C–C qui correspondent à un enchainement N=C/C–C/C=C/C–N, et au caractère parfaitement tétraédrique de l'azote N5, possédant deux paires d'électrons à partager d'une part avec le thorium et d'autre part avec Li3.

Cet assemblage est probablement le résultat de la congestion stérique moins importante du phénolate pour R = H, mais aussi de la labilité plus forte de ce ligand avec le thorium(IV), à l'image de l'instabilité du complexe *mono* **10a** dans lequel des phénomènes de redistribution de ligands doivent être à l'origine des sous-produits générés, parmi lesquels le complexe *tris* **11a**.

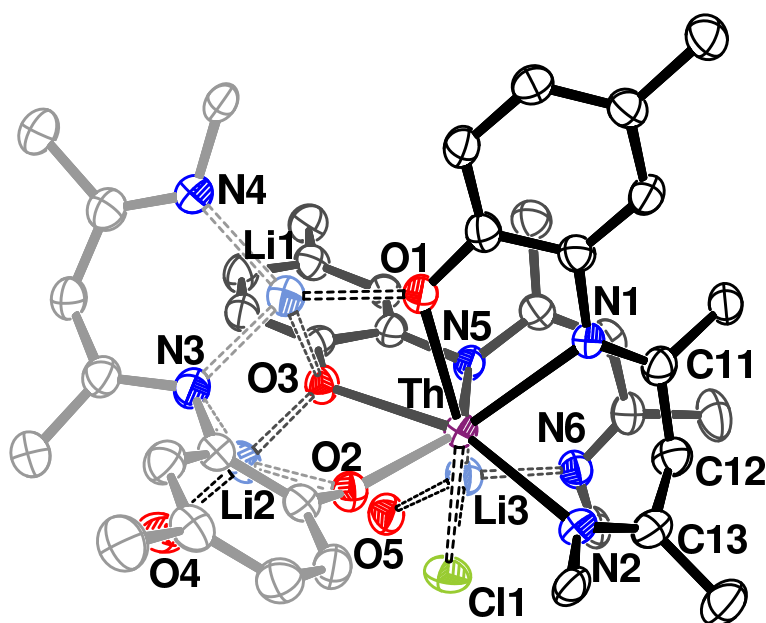


figure 54 : Vue ORTEP de **11a**; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *t*Bu et les carbones des molécules de THF (O4) et de diéthyléther (O5) ont été omis; le groupement di-*isopropyl*phényl a été remplacé par un carbone (C–N2, C–N4 et C–N6) pour plus de clarté; le ligand en κ^3 par rapport au Th est indiqué en noir, celui en κ^2 en gris foncé et celui en κ^1 en gris clair; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–O1 2,356(2), Th–O2 2,251(2), Th–O3 2,397(2), Th–N1 2,418(3), Th–N2 2,581(3), Th–C11 2,7939(10), Th–C12 3,221, N1–C11 1,334(4), C11–C12 1,407(5), C12–C13 1,427(5), C13–N2 1,311(4).

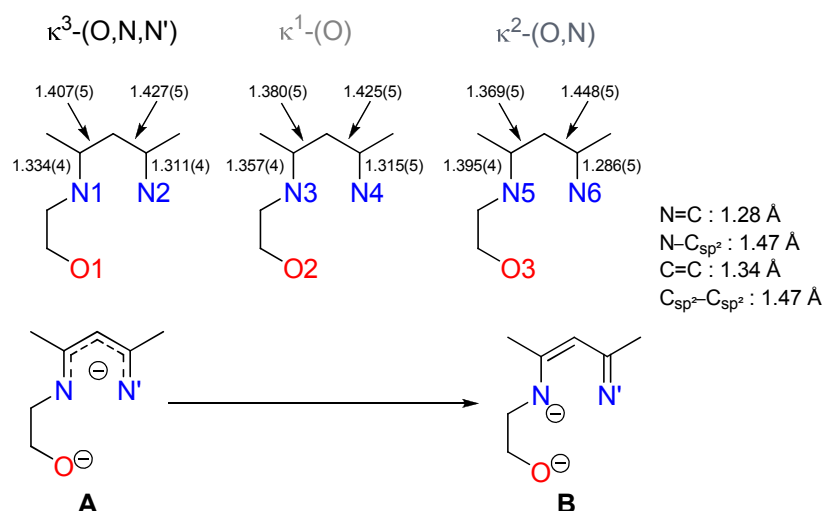


figure 55 : Longueurs des liaisons N–C et C–C du squelette NacNac des trois ligands β -diiminate dans **11a**

La meilleure tenue à l'état solide et en solution du complexe *mono* **10b** a contribué à l'obtention du monomère **12b** par dissolution du complexe « ate » *mono* dans la pyridine. Après diffusion lente d'éther diéthylique dans cette solution, des cristaux de **12b**•3.5Py ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X, leur structure étant représentée en figure 56. De la même manière que pour les autres complexes du thorium avec le ligand encombré tBu_{NNO} , les paramètres usuels correspondent à ceux décrits dans la littérature (moyenne des distances Th–N, Th–O, Th–Cl, N–C et C–C respectivement de 2,43(6), 2,253(4), 1,331(1), 1,43(2) et 2,73(3) Å). Le squelette NacNac du ligand, supportant une charge négative entièrement délocalisée, peut être classé dans le mode de coordination η^5 , l'ion thorium étant fortement déplacé par rapport au plan moyen du squelette NacNac (1,968(8) Å) et relativement proche des atomes de carbone le composant (2,99(5) Å).

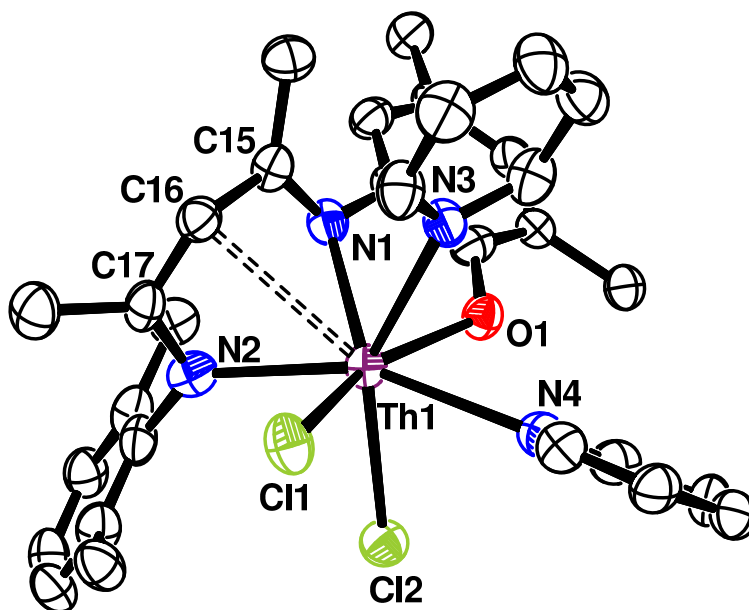


figure 56 : Vue ORTEP de **12b**; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu et les 7 molécules de solvant ont été omis; sélection de paramètres

structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–C11 2,7620(16), Th–C12 2,6979(18), Th–O1 2,253(4), Th–N1 2,370(6), Th–N2 2,498(6), Th–N3 2,660(6), Th–N4 2,688(6), N1–C15 1,330(8), N2–C17 1,332(9), C15–C16 1,412(9), C16–C17 1,444(10), N1–C15–C16 116,9(6), C15–C16–C17 125,0(6), C16–C17–N2 119,8(6).

IV.2 Complexes de l'uranium

La chimie de l'uranium tétravalent et hexavalent a été explorée avec les deux ligands lithiés, pour faire apparaître des différences de comportement drastique des complexes à ces degrés d'oxydation.

IV.2.1 Ligand le plus encombré R = tBu

A l'instar des complexes *bis* du Zr^{IV} **1b** et du Th^{IV} **9b**, le complexe *bis* de l'U^{IV} **13b** (schéma 45, éq. 1) a été obtenu à partir d'un mélange de deux équivalents de ligands pour un de U₄(1,4-dioxane)₂ ou de UCl₄. La structure de ce composé a été identifiée par diffraction des rayons X sur des cristaux obtenus par simple recristallisation dans le toluène. Ce complexe d'uranium(IV) est isomorphe aux complexes **1b** et **9b**, et présente des paramètres structuraux tout à fait analogues.

Les distances dans le squelette NacNac sont ainsi quasi identiques à celles de **9b** (distances moyennes N–C et C–C de 1,323(3) et 1,417(8) Å et des angles internes proches de 120 ° (122(2) ° en moyenne)). Par ailleurs, on remarquera que l'angle dièdre entre les deux faces triangulaires du prisme évolue dans le même sens que la taille du centre métallique, avec $\theta(\text{Th}^{\text{IV}}) = 12,9^\circ > \theta(\text{U}^{\text{IV}}) = 12,1^\circ > \theta(\text{Zr}^{\text{IV}}) = 9,2^\circ$ ($r(\text{Th}^{\text{IV}}) = 0,94 \text{ Å} > r(\text{U}^{\text{IV}}) = 0,89 \text{ Å} > r(\text{Zr}^{\text{IV}}) = 0,72 \text{ Å}$ pour un ion métallique hexacoordiné). De même, la distance de l'ion actinide à ces faces est plus faible que celle dans l'analogue du Th^{IV} ($d = 1,44(1) \text{ Å}$). Le même constat peut être fait pour les distances moyennes U–O et U–N (2,1900(13) et 2,41(4) Å, respectivement), qui sont proches de celles observées pour les liaisons U^{IV}–OAr (2,005-2,458 Å, 2,205(5) Å en moyenne)⁵⁰ et aux quelques autres exemples de liaisons U^{IV}–N des complexes β-diiminate (2,37(3) Å en moyenne).²¹ L'ion métallique subit une déviation par rapport au plan moyen du squelette NacNac moindre (1,849(2) Å), tandis que le carbone central est très déplacé hors du plan contenant les fonctions imines (0,315(3) Å), le faisant pointer vers l'ion métallique (3,097(2) Å). La distance moyenne U–C avec le squelette NacNac de 3,07(5) Å ne permet pas de classer le ligand parmi ceux de type η⁵, par comparaison avec des distances U–centroïde d'un ligand Cp rapportées dans la littérature (2,419-2,591, 2,485(4) Å en moyenne).⁵¹

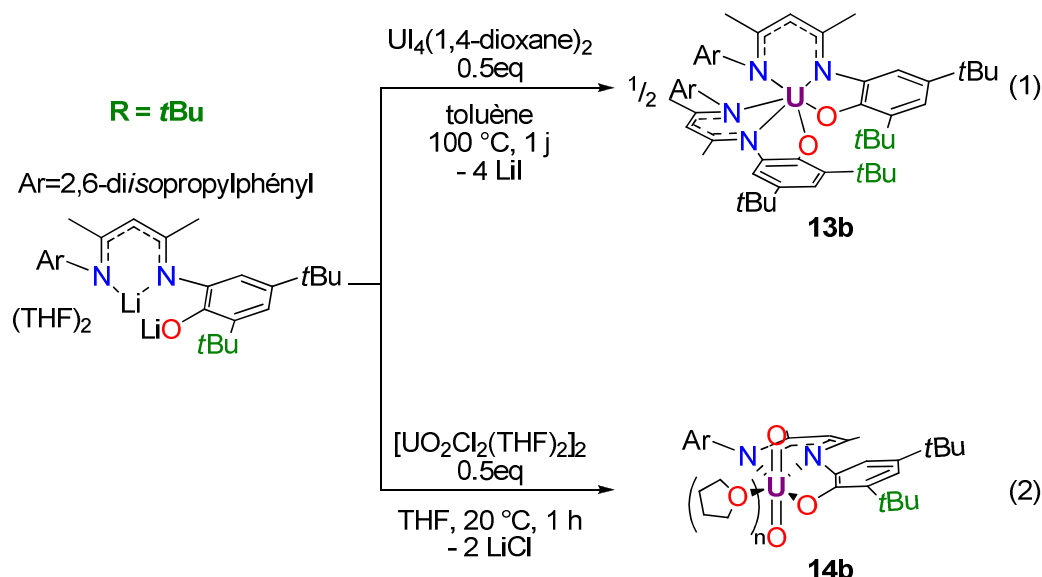


schéma 45 : Synthèse des complexes de l' U^{IV} **13b** et de l' U^{VI} **14b** à partir du ligand encombré $tBu_{NN}OLi_2$

Toutefois, l'addition d'un demi-équivalent de précurseur d'uranium(IV) sur le complexe *bis* **13b** ne produit pas de complexe *mono* analogue à celui du thorium (**10b**). Le mélange équimolaire de ligand lithié et de ce même précurseur produit en fait uniquement le complexe *bis* **13b** et le ligand qui n'a pas réagi. Enfin, même avec une réaction relativement lente, le suivi cinétique par RMN 1H n'a mis en évidence aucune espèce autre que **13b** et le réactif carboné. Toutes ces observations laissent ainsi supposer la synthèse directe du complexe *bis* de l' U^{IV} **13b** sans passage intermédiaire par un complexe *mono* analogue à **10b**. L'utilisation d'un solvant coordonnant tel que la pyridine n'a pas non plus permis de mettre en évidence un tel complexe, de formule $LUX_2(Py)_n$ sous sa forme monomérique attendue, attestant de la forte stabilité de l'édifice *bis*.

Ayant à disposition un ligand dianionique fortement chargé et donc prompt à stabiliser des centres métalliques à un haut degré d'oxydation, sa réactivité avec de l'uranium hexavalent a été ensuite étudiée. Soumis à 0,5 équivalent du dimère $[UO_2Cl_2(THF)_2]_2$ dans le THF, le ligand lithié, jaune-orangé, est instantanément transformé en un complexe noir de **14b**, dont la formule supposée est présentée en schéma 45 (éq. 2). **14b** est inerte face à tout nouvel ajout du ligand lithié, indice attestant la synthèse d'un complexe *mono*, parfaitement prévisible de par l'encombrement stérique trop important induit par l'incorporation de deux unités de ligands dans le plan équatorial de l'ion uranyle UO_2^{2+} . En outre, le solvant coordonnant a un rôle prépondérant sur la stabilité de cette espèce. L'évaporation sous pression réduite de manière modérée et le remplacement par un solvant non coordonnant tel que le toluène entraînent une réorganisation du complexe, indiquée par la multiplication et la non-équivalence des signaux observés en spectroscopie RMN 1H , tandis que le complexe se reforme dans le THF. Toutefois une évaporation trop longue dégrade de manière définitive ce composé, qui n'a donc pas pu être caractérisé par analyse élémentaire ou par diffraction des rayons X, aucun cristal n'ayant pu être produit par des techniques de double diffusion ou d'évaporation lente dans divers systèmes de solvants.

IV.2.2 Ligand le moins encombré $R = \text{H}$

Un net contraste est observé lorsqu'on considère le ligand le moins encombré autour de la fonction phénolate. Une transformation est nettement observée lorsque le ligand lithié est mis en présence d'un précurseur de l'uranium(IV) ou de l'uranium(VI), confirmée par la disparition de ces signaux RMN ^1H et l'apparition d'un nombre très important de pics de faible intensité, largement déplacés dans la zone paramagnétique dans le cas de l'uranium tétravalent. Cela suggère la présence de nombreux produits et aucune espèce n'a pu être identifiée malgré de nombreuses tentatives de cristallisation. L'influence de la congestion stérique induite par le groupement pendant en *ortho* de la fonction phénolate est donc critique quant à l'obtention raisonnée et reproductible de complexes d'actinides. Déjà sévère avec le thorium, le complexe *tris* **11a** mettant en lumière l'insuffisante congestion stérique induite par le ligand pour stabiliser un complexe de type *bis*, elle devient absolument incompatible avec l'uranium. On peut raisonnablement supposer que cette différence de comportement est imputable à la taille de l'ion métallique. Le rayon ionique du cation U^{4+} ne doit pas être suffisamment grand pour accepter une structure de type *tris*, telle qu'observée de manière reproductible avec le Th^{IV} , mais trop pour supporter une architecture de type *bis*, et encore moins *mono*.

IV.3 Conclusions et perspectives

L'encombrement stérique apporté par les ligands $^R\text{NNO}^{2-}$ a une incidence directe sur la formation et la stabilité des complexes des métaux 3d, 4f et 5f.

Pour l'ion métallique le moins grand, Zr^{IV} , les deux ligands possèdent une chimie relativement voisine, stabilisant des complexes *mono* ou *bis* selon les proportions initiales du ligand lithié correspondant. On notera toutefois une stabilité moindre des complexes comportant le ligand le moins encombré ($R = \text{H}$), remarque générale pour l'ensemble des complexes formés avec ce ligand.

Pour les lanthanides, l'influence du rayon ionique, croissant depuis Yb^{III} jusqu'à Ce^{III} en passant par Tb^{III} , a pu être évaluée. La complexation de l'ytterbium trivalent discrimine déjà deux comportements distincts : tandis que les deux ligands forment des complexes *ate bis*, la structure des complexes de type *mono*, nécessairement formés dans un solvant coordinant tel que la pyridine, reflète l'encombrement stérique porté ou non en *ortho* de l'oxygène phénolique. Lorsque cette position n'est pas encombrée ($R = \text{H}$), les oxygènes phénoliques pontent entre deux ions Yb^{III} pour former une espèce dimérique stable dans la pyridine, alors qu'à l'inverse, un composé monomérique est obtenu pour $R = t\text{Bu}$. L'ion Tb^{III} , de rayon ionique plus grand, permet de stabiliser des espèces *bis* avec les deux ligands, tandis qu'aucun complexe n'a pu être isolé à partir d'un mélange équimolaire d'ion métallique et de ligand. Augmenter encore le rayon ionique en allant vers le Ce^{III} ne permet de stabiliser que le complexe *bis* avec le ligand le plus encombré, aucun produit n'ayant été identifié pour toute autre combinaison.

L'uranium tétravalent, de rayon ionique proche de celui du Ce^{III} , présente une réactivité analogue à celle de ce lanthanide, et seul fut isolé le complexe *bis* stabilisé par le ligand $R = t\text{Bu}$. Ce ligand se coordonne à l'ion uranyle UO_2^{2+} , mais le complexe n'a pas été

isolé. La réactivité du thorium tétravalent est à l'inverse étonnamment riche. Comme avec le Zr^{IV} ou l' U^{IV} , le complexe *bis* du Th^{IV} stabilisé par deux ligands $\text{R} = t\text{Bu}$ a été synthétisé avec d'excellents rendements. Ce dernier a été transformé en complexe *mono* par ajout de précurseur métallique, générant un complexe dimérique faisant apparaître une coordination de type η^5 entre les squelettes NacNac des ligands et les centres métalliques, stabilisation supplémentaire pouvant expliquer la formation d'un tel composé par rapport à l'analogue de l' U^{IV} non obtenu. Cette stabilisation se retrouve dans le complexe *mono* monomérique par coordination de molécules de pyridine. Le passage au ligand le moins encombré induit encore une fois un défaut de stabilisation de l'ion Th^{IV} plus grand, même si le complexe *mono* dimérique a pu être caractérisé par diffraction des rayons X avant qu'il ne se dégrade, en faisant ici aussi apparaître des ligands NacNac de type L_2X_2 selon la classification de Green. Toutefois, lors d'un ajout supplémentaire de ligand, aucun complexe *bis* n'a été observé, probablement à cause de l'insaturation de la sphère de coordination de l'ion métallique, et dans un milieu fortement dégradé, le complexe *tris* du Th^{IV} a pu être identifié, dans lequel apparaissent trois types de ligands $^{\text{H}}\text{NNO}^{2-}$.

Un encombrement stérique insuffisant induit par les ligands $^R\text{NNO}^{2-}$, notamment pour $\text{R} = \text{H}$, est raisonnablement la cause de l'instabilité des complexes formés autour d'ions métalliques de grand rayon ionique. Pour y remédier, la synthèse de ligands tels que ceux décrits en fin de chapitre précédent, sur lesquels on aurait greffé des bases de Lewis (figure 57), sera bénéfique pour assurer une meilleure saturation de la sphère de coordination de l'ion lanthanide ou actinide. Cela permettrait d'obtenir des complexes moléculaires monomériques plus stables que les quelques exemples ayant pu être identifiés au cours de cette étude (**3a** pour Zr^{IV} , **6b** pour Yb^{III} et **12b** pour Th^{IV}). En effet, chacun d'eux nécessite un solvant coordonnant pour saturer la sphère de coordination de l'ion métallique, mais celui-ci semble faiblement lié et se dissocie lors des tentatives d'isolement de ces composés. C'est pour cette raison que nous n'avons pas exploré plus avant la réactivité de ces composés.

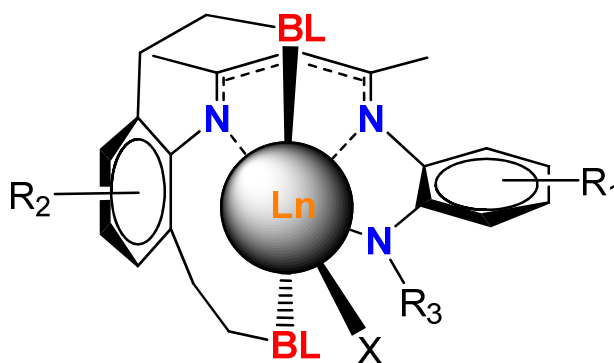


figure 57 : Fonctionnalisations possibles de ligands β -diiminate sur un métal lanthanidique

Trois complexes ont concentré toute notre attention par la suite :

- Le complexe *bis* du Ce^{III} **8b**, $(^t\text{BuNNO})_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$, qui peut présenter des propriétés d'oxydréduction intéressantes liées au couple $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ et modulées par la coordination des deux ligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$ au centre métallique.
- Les complexes *bis* du Th^{IV} **9b** et de l' U^{IV} **13b**, $(^t\text{BuNNO})_2\text{An}$, dont la structure cristalline révèle un site de coordination vacant entre les deux squelettes NacNac,

comme illustré pour le complexe du Th^{IV} en figure 58. La taille de cette cavité peut être évaluée selon la distance entre les carbones centraux des ligands NacNac, soit 3,911(6) Å et 3,789(4) Å, respectivement. Elle est ainsi adaptée à la coordination de bases de Lewis neutres ou anioniques relativement petites (diméthylsulfoxyde, composés N-oxyde, etc.). Cette réactivité sera présentée dans le chapitre suivant.

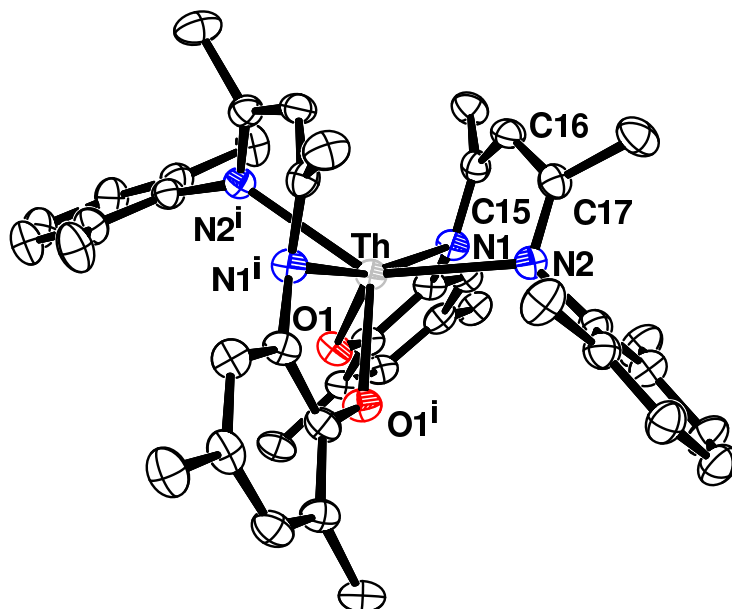


figure 58 : Illustration du site de coordination vacant du complexe **9b**

Références

- (1) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. *Science* **2007**, 318, 1754–1757.
- (2) Yao, S.; Driess, M. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 276–287.
- (3) Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 905–914.
- (4) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, 16, 1514–1516.
- (5) Caro, C. F.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Chem. Commun.* **1999**, 1433–1434.
- (6) Lappert, M. F.; Liu, D.-S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 203–217.
- (7) Hitchcock, P. B.; Holmes, S. A.; Lappert, M. F.; Tian, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2691–2692.
- (8) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Tian, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1945–1952.
- (9) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Liu, D.-S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 241–248.
- (10) Wright, R. J.; Power, P. P.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2004**, 23, 4801–4803.
- (11) Liu, P.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2013**.
- (12) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Layh, M.; Liu, D.-S.; Sablong, R.; Shun, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2301–2312.
- (13) Drees, D.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 814–818.
- (14) Drees, D.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 948–952.
- (15) Mandel, A.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 941–944.
- (16) Bonnet, F.; Visseaux, M.; Barbier-Baudry, D.; Vigier, E.; Kubicki, M. M. *Chem. – Eur. J.* **2004**, 10, 2428–2434.
- (17) Hitchcock, P. B.; Hu, J.; Lappert, M. F.; Tian, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536–537, 473–480.
- (18) Schettini, M. F.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11799–11808.
- (19) Hayton, T. W.; Wu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2005–2014.
- (20) Schettini, M. F.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1484–1486.
- (21) Monreal, M. J.; Wright, R. J.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Golden, J. T.; Power, P. P.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2013**.
- (22) Travia, N. E.; Monreal, M. J.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14514–14523.
- (23) Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127–148.
- (24) Kakaliou, L.; Scanlon, B.; Qian, B.; Baek, S. W.; Smith, M. R.; Motry, D. H. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5964–5977.
- (25) Blackmore, K. J.; Sly, M. B.; Haneline, M. R.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10522–10532.
- (26) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- (27) Fox, M. A. *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*; Spektrum, Akad. Verl.: Berlin Heidelberg, 1995.
- (28) Gambarotta, S.; Strologo, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6278–6282.
- (29) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge (CCDC) a permis l'identification de 28 structures de type $Zr^{IV}-O_{Ar}(\mu_2)-Zr^{IV}$ avec une moyenne de 2.219(6) Å pour la distance Zr–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Chi, Y.; Lan, J.-W.; Ching, W.-L.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2923–2927; (b) Giannini, L.; Caselli, A.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C.; Re, N.; Sgamellotti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9198–9210.
- (30) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 197 structures de type $Zr^{IV}-Cl(\mu_2)-Zr^{IV}$ avec une moyenne de 2.589(2) Å pour la distance Zr–Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Berno, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3093–3095; (b) Chiang, M. Y.; Gambarotta, S.; Van Bolhuis, F. *Organometallics* **1988**, 7, 1864–1865.
- (31) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 1737 structures de type $Zr^{IV}-Cl(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.440(3) Å pour la distance Zr–Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Yu, X.; Chen, S.-J.; Wang, X.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2009**, 28, 4269–4275; (b) Armstrong, D. R.; Henderson, K. W.; Little, I.; Jenny, C.; Kennedy, A. R.; McKeown, A. E.; Mulvey, R. E. *Organometallics* **2000**, 19, 4369–4375.
- (32) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 34 structures de complexes de Yb^{III} à base de ligands β -diiminat avec une distance $Yb^{III}-N$ moyenne de 2.299 Å. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Chai, J.; Jancik, V.; Singh, S.; Zhu, H.; He, C.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Hosmane, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7521–7528; (b) Chen, H.; Liu, P.; Yao, H.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6877–6885.
- (33) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 180 structures de type $Yb^{III}-O_{Ar}(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.116 Å pour la distance Yb–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Xu, X.; Yao, Y.;

- Zhang, Y.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3743–375; (b) (52) Nie, K.; Gu, X.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6832–6840.
- (34) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 11 structures de type $\text{Yb}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_2)\text{-Li}^{\text{I}}$ avec une moyenne de 2.211 Å pour la distance Yb–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Qi, R.; Liu, B.; Xu, X.; Yang, Z.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2008**, 5016–5024 ; (b) Aspinall, H. C.; Bickley, J. F.; Dwyer, J. L. M.; Greeves, N.; Kelly, R. V.; Steiner, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5416–5423.
- (35) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 38 structures de type $\text{Yb}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_2)\text{-Yb}^{\text{III}}$ avec une moyenne de 2.299 Å pour la distance Yb–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Harika, R.; Junk, P. C.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3144–3149 ; (b) Liu, Q.; Ding, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 179–181.
- (36) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 133 structures de type $\text{Yb}^{\text{III}}\text{-Cl}(\mu^1)$ avec une moyenne de 2.553 Å pour la distance Yb–Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Yang, X.; Lam, D.; Chan, C.; Stanley, J. M.; Jones, R. A.; Holliday, B. J.; Wong, W.-K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9795–9801 ; (b) Walter, M. D.; Bentz, D.; Weber, F.; Schmitt, O.; Wolmershäuser, G.; Sitzmann, H. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 305–318.
- (37) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 59 structures de type $\text{Yb}^{\text{III}}\text{-Cl}(\mu^2)\text{-Yb}^{\text{III}}$ avec une moyenne de 2.656 Å pour la distance Zr–Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Zhou, L.; Wang, J.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5763–5772. (b) Höck, N.; Oroschin, W.; Paolucci, G.; Fischer, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 738–739.
- (38) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 4 structures de complexes de Tb^{III} à base de ligands β-diiminate avec une distance $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-N}$ moyenne de 2.36(1) Å. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Neculai, D.; Roesky, H. W.; Neculai, A. M.; Magull, J.; Herbst-Irmer, R.; Walfort, B.; Stalke, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 2279–2283 ; (b) Zhang, X.; Huang, D.; Chen, F.; Chen, C.; Liu, Q. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 662–665.
- (39) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 56 structures de type $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.264 Å pour la distance Tb–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Wong, W.-K.; Liang, H.; Guo, J.; Wong, W.-Y.; Lo, W.-K.; Li, K.-F.; Cheah, K.-W.; Zhou, Z.; Wong, W.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 829–836 ; (b) Camp, C.; Guidal, V.; Biswas, B.; Pécaut, J.; Dubois, L.; Mazzanti, M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2433–2448.
- (40) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 23 structures de type $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_2)\text{-Tb}^{\text{III}}$ avec une moyenne de 2.358 Å pour la distance Ce–O. (a) Chakraborty, J.; Ray, A.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Luneau, D.; Ziessel, R. F.; Charbonnière, L. J.; Carrella, L.; Rentschler, E.; Fallah, M. S. E.; Mitra, S. *Dalton Trans.* **2009**, 10263–10272. (b) Peng, H.; Zhang, Z.; Qi, R.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Cheng, Y. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9828–9835.
- (41) Deacon, G. B.; Dierkes, T.; Hübner, M.; Junk, P. C.; Lorenz, Y.; Urbatsch, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4338–4348.
- (42) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 34 structures de complexes de Ce^{III} à base de ligands β-diiminate avec une distance $\text{Ce}^{\text{III}}\text{-N}$ moyenne de 2.455 Å. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Avent, A. G.; Caro, C. F.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Li, Z.; Wei, X.-H. *Dalton Trans.* **2004**, 1567–1577 ; (b) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Tian, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1945–1952.
- (43) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 43 structures de type $\text{Ce}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.276 Å pour la distance Ce–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Mizukami, S.; Houjou, H.; Kanetsato, M.; Hiratani, K. *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 1521–1528 ; (b) Boyle, T. J.; Tribby, L. J.; Bunge, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4553–4563.
- (44) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 2 structures de type $\text{Ce}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_2)\text{-Ce}^{\text{III}}$ avec une moyenne de 2.441 Å pour la distance Ce–O ; (a) Boyle, T. J.; Tribby, L. J.; Bunge, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4553–4563 ; (b) Zhang, L.; Jiang, F.; Zhou, Y. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 1476–1483.
- (45) Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 919–921.
- (46) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 25 structures de type $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{Ar}}(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.252 Å pour la distance Th–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Korobkov, I.; Arunachalampillai, A.; Gambarotta, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 6248–6252 ; (b) Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 83–93.
- (47) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 7 structures de type $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-Cp}(\eta^5)$ avec une moyenne de 2.87 Å pour la distance Th–centroïde d'un ligand Cp. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Baker, E. C.; Raymond, K. N.; Marks, T. J.; Wachter, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7586–7588 ; (b) Ma, G.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6500–6508.
- (48) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 58 structures de type $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-Cl}(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.690 Å pour la distance Th–Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 12669–12682 ; (b) Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 919–921.

- (49) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 8 structures de type Th^{IV}-Cl(μ₂)-Th^{IV} avec une moyenne de 2.874 Å pour la distance Th-Cl. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Golden, J. T.; Kazul'kin, D. N.; Scott, B. L.; Voskoboynikov, A. Z.; Burns, C. J. *Organometallics* **2003**, 22, 3971-3973 ; (b) Stubbert, B. D.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6149-6167.
- (50) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 95 structures de type U^{IV}-O_{Ar}(μ¹) avec une moyenne de 2.191 Å pour la distance U-O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Bart, S. C.; Heinemann, F. W.; Anthon, C.; Hauser, C.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9419-9426 ; (b) Salmon, L.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Polyhedron* **2007**, 26, 645-652.
- (51) Une recherche sur la base CCDC a permis l'identification de 30 structures de type U^{IV}-Cp avec une moyenne de 2.485 Å pour la distance U-centroïde d'un ligand Cp. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Baudry, D.; Charpin, P.; Ephritikhine, M.; Folcher, G.; Lambard, J.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1553-1554 ; (b) Tourneux, J.-C.; Berthet, J.-C.; Cantat, T.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2011**, 30, 2957-2971.

Chapitre 4

Réactivité des complexes *bis* ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂Mⁿ⁻

Chapitre 4 : Réactivité des complexes *bis* ($^t\text{BuNNO}$) $_2\text{M}^{n-}$

I Introduction

Certains complexes *bis* présentés dans le chapitre précédent stabilisent des ions métalliques possédant plusieurs degrés d'oxydation stables, comme le cérium, l'ytterbium, le thorium, et l'uranium. La chimie rédox qui leur est associée pourra donc être testée sur certains des complexes *bis* ($^t\text{BuNNO}$) $_2\text{M}^{n-}$. Toutefois, outre l'uranium et ses quatre degrés d'oxydation stables, la chimie rédox des métaux *f* reste assez pauvre en comparaison de celle des métaux de transition. Dans ce cadre, le choix de ces ligands NacNac fonctionnalisés par des groupements phénolates pour stabiliser des métaux *f* n'est ainsi pas innocent, les squelettes NacNac et amidure-phénolates étant connus pour induire des processus multiélectroniques dans des complexes métalliques.

I.1 Ligands rédox-actifs

I.1.1 Squelette NacNac

Outre une grande flexibilité structurale due aussi bien au squelette NacNac qu'aux groupements portés par les atomes d'azote, et qui a contribué à la popularité croissante des ligands β -diiminates, ces derniers ont également montré des propriétés d'oxydo-réduction. En 2003, Lappert *et al.* ont été les premiers à démontrer le comportement rédox-actif de ces ligands. Le complexe homoleptique de l'ytterbium(II) $[\text{HC}(\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$ a été réduit par un mélange d'ytterbium et de naphthalène, générant l'espèce trimétallique représentée en figure 59a.¹ Ce composé présente un ligand NacNac monoanionique habituel (L^3), tandis que les deux autres stabilisent une charge négative triple, mettant à contribution les groupements phényles portés par le squelette NacNac. En effet, ce dernier est dianionique tandis que la dernière charge négative est portée par un noyau phényle. On remarquera que dans ces systèmes, ces charges additionnelles ne sont pas portées par les groupements R liés aux atomes d'azote. La présence de ces cycles aromatiques n'est par ailleurs pas nécessaire pour observer la rédox-activité des ligands β -diiminate, comme a pu récemment le montrer l'équipe de Khusniyarov dans les complexes du Ni^{II} et du Zn^{II} $[\text{HC}\{(\text{Me})\text{C}=\text{NMe}\}_2]\text{M}$ (figure 59b), dont l'oxydation monoélectronique est centrée sur l'un des ligands.²

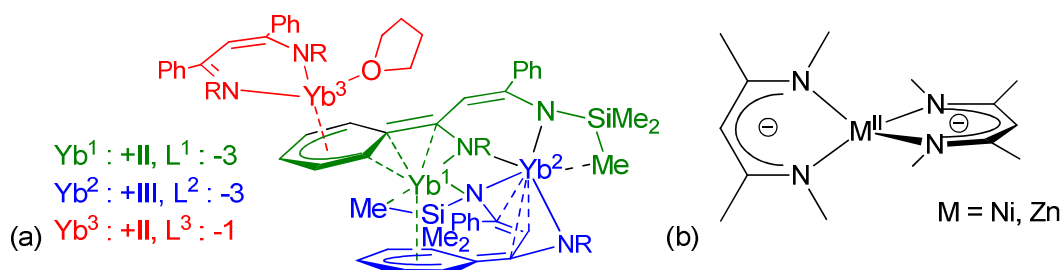


figure 59: (a) Composé trimétallique d'ytterbium comportant deux ligands NacNac trianioniques et un ligand monoanionique ; (b) Complexes $[\text{HC}\{(\text{Me})\text{C}=\text{NMe}\}_2]\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$)

I.1.2 *ortho*-Amidure-phénolates

Les systèmes de type aminophénol, analogues semi-azotés des catéchols, sont connus pour être des substrats oxydables en *ortho*-iminocétone (figure 60). Cette propriété a été mise en évidence dans des processus biologiques faisant intervenir des métalloenzymes, comme avec la tyrosinase, responsable entre autres de la synthèse de mélanine. Son site actif, centré sur l'ion Cu^{II} coordonné par un hème polyazoté de type porphyrine, catalyse l'oxydation de composés portant des groupements catéchols, ou assimilés, par l'oxygène moléculaire.³ Des polymères ont par ailleurs été synthétisés pour profiter de la réversibilité des échanges électroniques supportés par les *ortho*-aminophénols, et sont utilisés comme revêtement d'électrodes de carbone, matériau composite plus apte à doser par électrooxydation l'acide ascorbique par exemple.⁴ Les *ortho*-aminophénols expriment également leur activité rédox une fois coordonnés à un centre métallique. Sous forme de dianions amidure-phénolates, ils peuvent transférer un ou plusieurs électrons au métal, qui peut alors former des liaisons avec d'autres ligands. Les ions métalliques Pd^{II} ,⁵ Ni^{II} ⁶ ou Co^{III} ont ainsi pu être stabilisés par ces ligands devenus radicalaires, comme celui développé par Wieghardt *et al.* (figure 60b).⁷

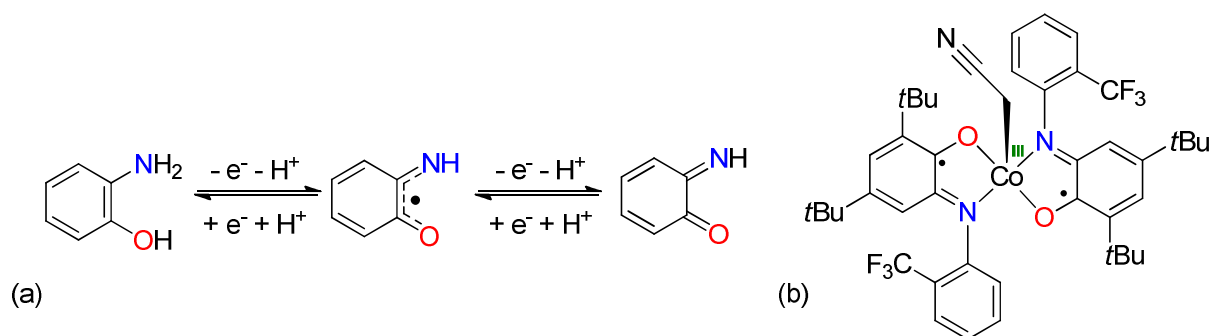


figure 60 : (a) Processus rédox d'un *ortho*-aminophénol; (b) Complexe de Co^{III} stabilisé par des ligands *ortho*-semiiminquinones radicalaires

I.1.3 Ligands β -diiminate fonctionnalisés par des fonctions phénolates

Les ligands $\text{R}^{\text{NNO}}^{2-}$ conjuguent les propriétés structurales des ligands β -diiminates et des amidure-phénolates. Les complexes organométalliques conçus autour de telles architectures sont par conséquent des candidats potentiels à l'établissement de processus rédox centrés sur les ligands. Dans cette optique, Itoh *et al.* ont très récemment décrit la synthèse de ligands NacNac symétriques fonctionnalisés par deux fonctions phénolates, proches de ceux développés dans ce travail.⁸ Le complexe de Cu^{II} associé a été oxydé à 1 ou 2 électrons pour montrer que le ligand était le centre d'oxydation, et non l'ion métallique (schéma 46). Le radical généré est stabilisé par délocalisation sur le squelette β -diiminate, conjugué à la semi imino-quinone formée, comme l'ont confirmé une analyse fine de la structure correspondante obtenue par DRX, des expériences d'électrochimie et des calculs théoriques. On notera toutefois que seul l'ion cuivre(II) a été étudié avec cette architecture, et que plus généralement les complexes métalliques présentant des propriétés rédox centrées sur des ligands β -diiminates n'ont été formés qu'autour de métaux de transition (Ni, Zn, Cu), outre le composé trimétallique de l'Yb présenté en figure 59. Ceci est d'autant plus étonnant que certains complexes de métaux *f* ne sont pas exempts de telles caractéristiques, illustrées à travers quelques exemples ci-dessous.

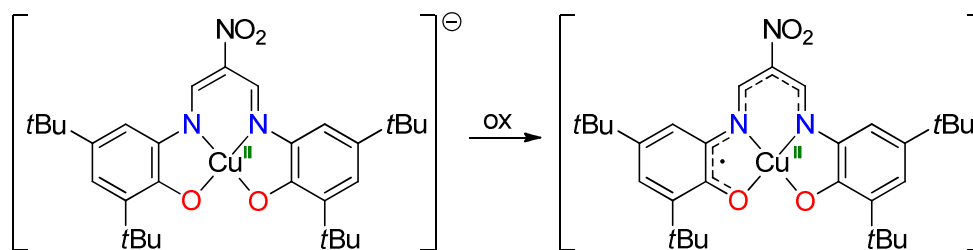


schéma 46 : Oxydation du complexe de cuivre $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{3-})]^-$ en $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{2-})]$

I.1.4 Complexes de métaux f comportant des ligands rédox-actifs

Les ligands aréniques (Cp^* , C_8H_8)⁹ et aromatiques carbonés tels que le naphthalène¹⁰ et le toluène¹¹ font partie de la famille des ligands dits « réservoirs d'électrons » qui ont été présentés dans le chapitre d'introduction. Ils induisent des réductions de divers substrats (S, Se, PhNNPh, PhCCPh) grâce à leur fort encombrement stérique (*Sterically Induced Reduction, SIR*)¹² dans des complexes de lanthanides trivalents. Cette stratégie a également été étendue aux actinides, permettant ainsi de créer des complexes métalliques à de bas degrés d'oxydation formels peu courants voire inaccessibles. De tels « synthons » d'actinides formellement au degré d'oxydation +II ont ainsi été isolés et caractérisés (Th¹⁰, U¹¹), composés particulièrement réactifs, comme celui illustré en schéma 47a, dans lequel le toluène dianionique est stabilisé par deux ions U^{III} et qui est capable d'induire la rupture des liaisons σ et π $\text{N}=\text{N}$ de l'azobenzène. A l'inverse, les ligands α -diimines,^{13,14} comme la bipyridine ou les ligands de type BIAN (bis-iminoacénaphène, schéma 47b),¹⁵ peuvent être oxydés en transférant un électron à un ion lanthanide, comme illustré par le complexe de l'Yb développé par Fukin *et al.* dans lequel le transfert électronique avec le ligand est thermorégulé.

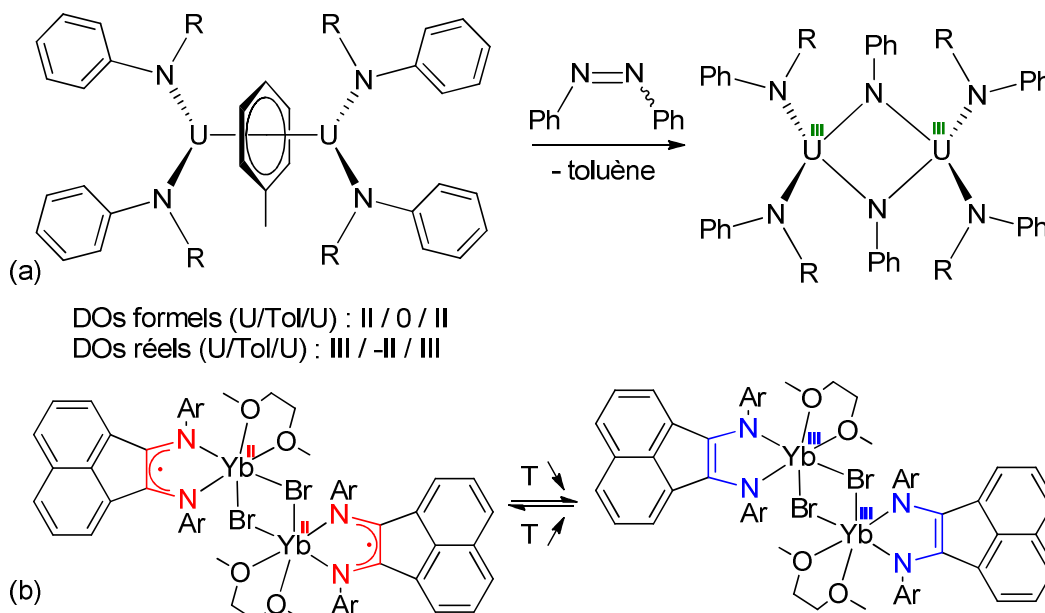


schéma 47 : Exemples de métaux f (U,¹¹ Yb¹⁵) stabilisés par des ligands rédox-actifs

I.2 Objets d'étude et considérations générales

Dans un premier temps, les propriétés rédox du complexe de cérium trivalent (${}^t\text{BuNNO}$)₂Ce^{III}Li(THF)₂ **1** seront étudiées, notamment vis-à-vis d'oxydants, l'ion cérium étant le seul des lanthanides possédant un degré d'oxydation +IV stable. Nous étudierons ensuite les propriétés des complexes *bis* (${}^t\text{BuNNO}$)₂Th^{IV} **3** et (${}^t\text{BuNNO}$)₂U^{IV} **9**. En effet, ceux-ci présentent un site de coordination vacant et peuvent ainsi former des adduits avec diverses bases de Lewis, avec lesquelles ils pourront procéder dans certains cas à des transferts électroniques basés sur les ligands ${}^t\text{BuNNO}^{2-}$ et/ou le métal considéré.

Nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude de la réactivité de ces espèces, notamment par l'examen de structures obtenues par DRX. En conséquence, les paramètres structuraux semblables à ceux décrits dans le chapitre précédent (distances et angles du squelette NacNac, liaisons métal–ligand, etc.) ne seront pas discutés en détail.

II Propriétés rédox du complexe *bis* (${}^t\text{BuNNO}$)₂Ce^{III}Li(THF)₂

La chimie rédox des lanthanides est basée sur des transferts monoélectroniques.¹⁶ D'une part, les lanthanides divalents, comme l'iodure de samarium SmI₂, sont de puissants réducteurs monoélectroniques utilisés tant en chimie organique qu'inorganique.^{17,18} D'autre part, le cérium, seul lanthanide ayant un degré d'oxydation +IV stable en solution grâce à une accessibilité aisée de la configuration électronique 4f⁰, est un puissant oxydant, comme le nitrate de cérium et d'ammonium [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆] qui est couramment utilisé en chimie organique.¹⁹ Un potentiel d'oxydation élevé est associé au couple cérium(III/IV), évalué à +1,30 V *vs* Fc⁺/Fc pour Ce(ClO₄)₃ dans une solution d'acide perchlorique.^{20,21} Toutefois, la valeur de ce potentiel est fortement dépendante de l'environnement de l'ion cérium. Le potentiel d'oxydation du couple cérium(III/IV) peut ainsi être déplacé vers les bas potentiels, jusqu'à atteindre une valeur de -1,40 V *vs* Fc⁺/Fc.^{22–24} De tels complexes de cérium(III) peuvent être considérés comme des agents potentiels de réduction alternatifs à ceux du samarium divalent, stratégie qui serait avantageux vu le faible coût et la plus grande abondance du cérium. Dans ces systèmes, l'ion Ce⁴⁺, déficient en électrons, est stabilisé par la présence de ligands riches en électrons. Plusieurs architectures sont citées dans la littérature comme permettant de stabiliser l'ion cérium(IV), parmi lesquelles le ligand tétradente triamidure (figure 61a, Scott), des dérivés porphyriniques,²⁴ ou des bases de Schiff portant un ferrocène (3b, Diaconescu).²⁵ Par ailleurs Schelter *et al.* ont récemment montré par l'étude des complexes de formule [M₃(THF)_x(BINOLate)₃Ce^{III}(THF)_y] (M = Li, Na, K) l'importance de la réorganisation de la sphère des ligands ancillaires dans le processus d'oxydation du cérium(III) (figure 61c).²⁶

Les ligands ${}^t\text{BuNNO}^{2-}$ sont particulièrement riches en électrons et nous avons pu voir dans le chapitre précédent que la structure du complexes *bis* de Ce^{III} et celle des complexes *bis* des métaux tétravalents (${}^t\text{BuNNO}$)₂M (M = Zr, Th, U) sont clairement distinctes. Le rayon ionique de l'ion cérium(IV) (0,87 Å pour un environnement hexacoordiné) étant intermédiaire entre ceux du Zr^{IV} (0,72 Å) d'une part et de l'U^{IV} (0,89 Å) et du Th^{IV} (0,94 Å) d'autre part, il est probable que le composé (${}^t\text{BuNNO}$)₂Ce^{IV}, s'il existe, adopte la même sphère de coordination que ces complexes. Le passage de la sphère de coordination du complexe *bis* de Ce^{III} à celle supposée du Ce^{IV} nécessite donc une réorganisation importante de la géométrie

autour du métal. Par conséquent, le complexe ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$ est un bon candidat pour l'étude du comportement de ces composés vis-à-vis d'agents oxydants.

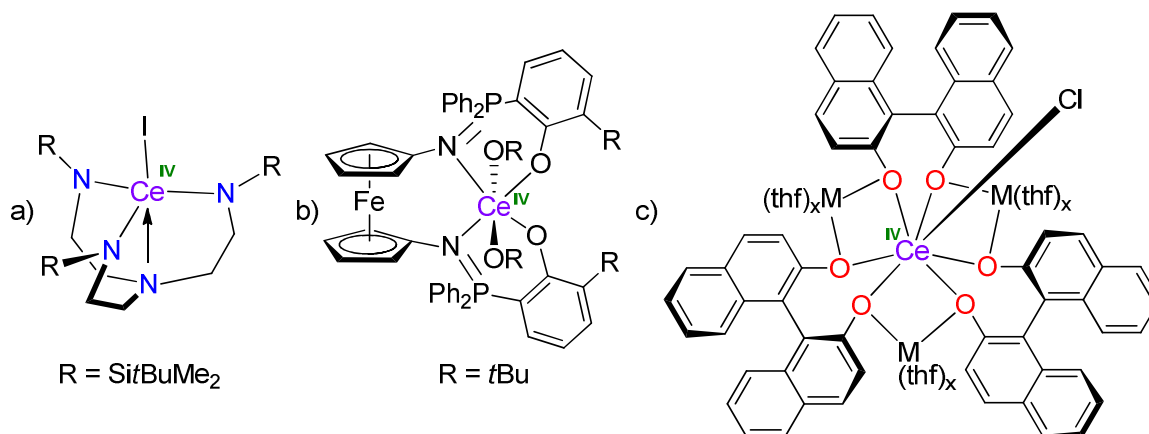


figure 61 : Exemples de complexes de cérium(IV) stabilisés par des ligands riches en électrons

L'addition d'un équivalent de triflate d'argent sur le complexe de Ce^{III} ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$ **1-Li**, de couleur orangée dans le toluène, conduit au dépôt immédiat d'un miroir d'argent, la solution virant au vert-noir (schéma 48). Après filtration du précipité LiOTf formé pendant la réaction, une analyse RMN ^1H montre la disparition des pics paramagnétiques du complexe **1-Li** et l'apparition d'autres pics de résonance uniquement dans la zone diamagnétique, en accord avec la formation du complexe de cérium(IV) **2**. Tandis que le complexe ate **1-Li** est soluble dans tout type de solvant, le complexe neutre de Ce^{IV} **2** est étonnamment très peu soluble dans le toluène ou le THF. Des cristaux de **2** ont été obtenus par recristallisation dans le toluène. Leur analyse par DRX donne la structure représentée en figure 62, qui est bien isomorphe à celle de tous les composés de formule ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{U}$). **2** est le premier complexe de Ce^{IV} stabilisé par des ligands β -diiminate, la distance $\text{Ce}-\text{N}$ de 2,42(5) Å en moyenne étant normalement plus courte que celle du complexe de Ce^{III} **1-Li** (2,52(1) Å). La distance $\text{Ce}-\text{O}_{\text{Ar}}$ de 2,1848(14) Å est dans la gamme de valeurs rapportées dans la littérature pour les complexes phénolates de Ce^{IV} (2,069-2,435 Å, 2,229(8) Å en moyenne).²⁷

La réaction du graphite de potassium avec le complexe de Ce^{IV} **2** permet de former le composé **1-K**, l'analogue potassique du complexe de Ce^{III} lithié **1-Li**. La structure de **1-K** n'a pas pu être déterminée par DRX faute de cristaux de qualité suffisante, mais sa formule a pu être confirmée par analyse élémentaire, la présence de pics de résonance paramagnétique en RMN ^1H , très similaires à **1-Li**, suggérant la présence d'un ion cérium trivalent. Ce composé a parallèlement été synthétisé par métathèse entre le ligand potassique $t^{\text{Bu}}\text{NNOK}_2(\text{THF})$ et le chlorure de cérium(III), pour ensuite être oxydé en **2** par l'action d' AgOTf . D'autres oxydants moins forts que Ag^+ ($E^0 = +0,40 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) ont été utilisés pour former le complexe de Ce^{IV} **2**. La signature RMN de **2** est visible lorsqu'on utilise l'hexachloroéthane ou le diiode comme oxydant ($E^0 = +0,35$ et $+0,14 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, respectivement), ce qui suggère que le potentiel standard du couple $\text{Ce}(\text{III}/\text{IV})$ est inférieur à cette dernière valeur. L'absence de réaction avec le TlBPh_4 qui a un potentiel de réduction trop bas ($E^0 = -0,74 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) permet d'obtenir une borne inférieure. Une étude électrochimique a été commencée pour déterminer le

potentiel d'oxydation du cérium(III) en cérium(IV). Toutefois, le complexe **1-Li** semble se décomposer lorsque l'on utilise les sels de fond $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ et $[\text{nBu}_4][\text{BPh}_4]$. Kiplinger *et al.* ont rapporté récemment la synthèse de sels de fond fluorés plus inertes, $[\text{nPr}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et $[\text{nPr}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$,²⁸ qui ont été utilisés avec succès pour l'étude électrochimique de complexes de cérium(III/IV) par Schelter.²⁹ Ils seront prochainement synthétisés au laboratoire pour l'étude des propriétés rédox des complexes **1-Li** et **2**. Par ailleurs, la couleur vert-noir très sombre du complexe de Ce^{IV} suggère des transferts de charge des ligands vers le métal, typiques des composés du cérium(IV),^{30,31} qui pourront être mis en évidence par spectroscopie UV-visible. Ces transitions seront à comparer à celle(s) du complexe de Ce^{III} **1-Li**, à la vive couleur orangée, nécessairement centrées sur les ligands, les transitions f-f étant plus basses en énergie et beaucoup moins intenses car interdites par la règle de Laporte.³²

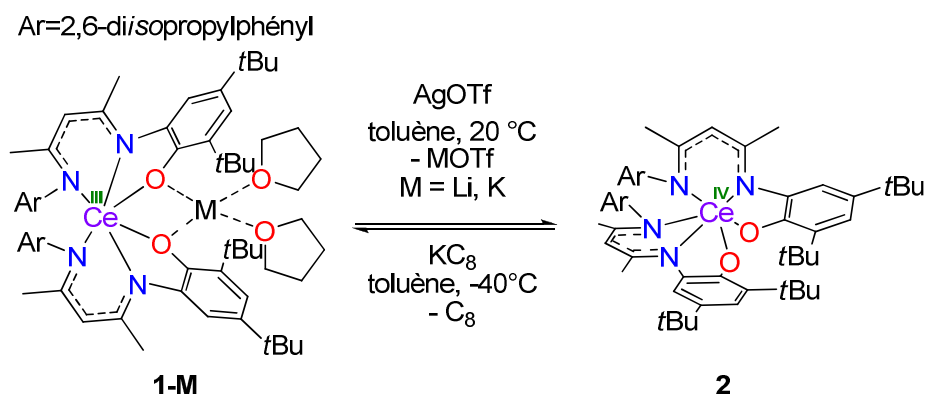


schéma 48 : Réactivité rédox des complexes de Ce^{III} **1-M** et de Ce^{IV} **2**

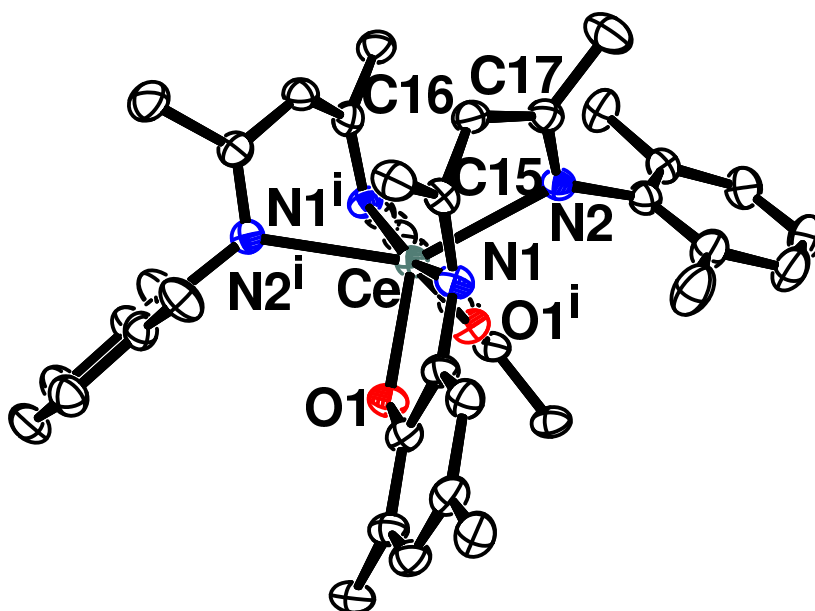


figure 62 : Vue ORTEP de **2**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; code de symétrie : $i = 1 - x, y, 3/2 - z$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Ce–O1 2,1848(14), Ce–N1 2,3689(16), Ce–N2 2,4709(16), N1–C15 1,328(3), N2–C17 1,315(3), C15–C16 1,406(3),

C16–C17 1,432(3), N1–C15–C16 120,06(18), C15–C16–C17 125,1(2), C16–C17–N2 121,65(18).

III Chimie de coordination du complexe *bis* (${}^t\text{BuNNO}$) $_2\text{Th}$

III.1 Réduction

Bien que le degré d'oxydation +IV soit largement prédominant dans la chimie du thorium, certains complexes de thorium tétravalent peuvent être réduits en thorium trivalent, généralement à l'aide de métaux alcalins. Les premiers exemples, représentés en figure 63, sont les espèces $\text{Cp}''_3\text{Th}$ (**A**, Lappert)³³ et $[\text{COT}(\text{Si}^t\text{BuMe}_2)_2]_2\text{Th}^-$ (**B**, Cloke),³⁴ respectivement. L'ion thorium trivalent est très réactif et doit être protégé par une sphère de coordination complètement saturée pour éviter toute réoxydation immédiate vers le Th^{IV} , comme cela a pu être constaté avec $(1,3\text{-di}^t\text{Bu-C}_5\text{H}_3)_2\text{Th}(\text{bipy})$, qui réagit instantanément avec des oxydants tels que AgF ou PhSeSePh .³⁵

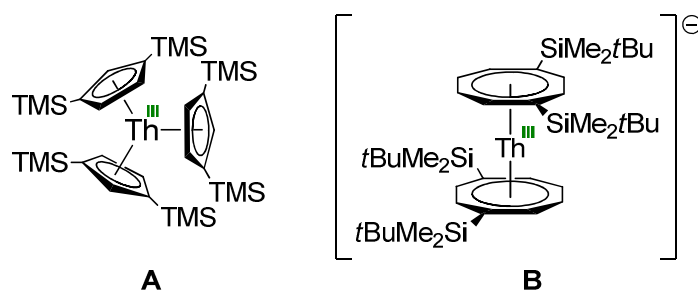


figure 63 : Complexes de $\text{Th}^{\text{III}} \text{Cp}''_3\text{Th}$ et $[\text{COT}(\text{TBS})_2]_2\text{Th}^-$

Pour tester le comportement du ligand vis-à-vis de la réduction, le complexe *bis* (${}^t\text{BuNNO}$) $_2\text{Th}^{\text{IV}}$ (**3**) a été mis en présence de graphite de potassium afin de générer une espèce de Th^{III} dont la structure pourrait être analogue à celle du complexes *bis* de Ce^{III} , saturé stériquement. Un dépôt de graphite apparaît immédiatement, tandis que la solution devient plus foncée. Malheureusement, seul le produit de départ a pu être identifié par spectroscopie RMN ${}^1\text{H}$, de nombreux pics de faible intensité étant visibles sur toute la zone diamagnétique, synonyme d'une dégradation du complexe de Th^{IV} , qui devient totale à partir du deuxième équivalent de réducteur.

III.2 Oxydation

III.2.1 Réactivité

L'oxydation des ligands ${}^t\text{BuNNO}^{2-}$ du complexe **3** par un agent ne faisant pas intervenir de transfert d'atomes tel que l'argent(I) a été envisagée. Seule une dégradation rapide de **3** a été observée, à l'image de l'oxydation directe du ligand lithié, ce qui pourrait être un signe d'une forte ionicité des liaisons entre ces ligands et l'ion thorium.

Cette dégradation atteste néanmoins de la disponibilité des électrons des ligands du complexe **3**. La présence du site de coordination vacant permet d'envisager d'utiliser des espèces oxydantes qui transfèrent également des atomes, telles que l'hexachloroéthane, le diiode ou l'oxyde de pyridine, l'élément transféré pouvant peut-être, par sa liaison au Th^{IV} , stabiliser le complexe oxydé correspondant. Dans ce dernier exemple, l'oxyde de pyridine,

coordiné à l'ion thorium, pourrait être réduit *via* un transfert d'électrons depuis les ligands, devenus radicalaires, et former aussi une liaison double Th=O, comme cela a pu être observé avec le complexe $((t\text{Bu})_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{Th}(\text{bipy})$ dans lequel la bipyridine est dianionique.³⁶ La même stratégie pourra être étudiée vis-à-vis des ions azotures qui peuvent être réduits en nitrures, comme cela a été observé dans un complexe de l' U^{III} riche en électrons,³⁷ ou les azotures organiques, réductibles en imidures.

Aucune réaction n'est observée entre l'hexachloroéthane, agent d'oxydation biélectronique, et le complexe **3**, alors que ce dernier réagit instantanément avec le diiode. Cette différence de comportement pourrait être attribuée à l'approche du réactif dans la sphère de coordination vacante, beaucoup plus difficile pour C_2Cl_6 , relativement encombré, que pour l'iode. Toutefois l'oxydation avec I_2 , relativement lente, s'accompagne d'une dégradation du milieu réactionnel, signe que l'oxydation est similaire à celle opérée par l'argent(I).

Dans le cas de l'emploi d'agents oxydants transférant des atomes d'oxygène (oxyde de pyridine, ion nitrite) ou d'azote (ion azoture), aucun produit issu de telles oxydations n'a été observé (schéma 49). A la place, l'addition d'un équivalent de pyO (éq. 1), de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ (éq. 2) ou de NaN_3 , avec pour ce dernier la présence d'un équivalent d'éther-couronne 18-C-6 (éq. 3), sur le complexe **3** fournit les composés **4**, **5** et **6**, respectivement, qui correspondent simplement à la coordination de ces bases de Lewis au cation métallique Th^{IV} . Leurs structures, analysées par DRX sur monocristaux, sont présentées en figure 64, figure 65 et figure 66, respectivement.

4 est le deuxième exemple de complexe de thorium(IV) coordonné à une molécule d'oxyde de pyridine; la distance de la liaison Th–O (2,431(2) Å) est similaire à celle du composé $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}[\eta^2-(\text{O},\text{N})-\text{ON}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{Ph}]_2(\text{Opy})$ décrit par Kiplinger (2,486 Å).³⁸ **5** est l'un des deux composés nitrito du Th^{IV} existants, tous deux synthétisés dans notre laboratoire. Comme dans le complexe homoleptique du Th^{IV} $[\text{PPh}_4]_2[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]$, qui sera présenté dans le chapitre suivant, l'ion nitrite est coordonné au centre métallique selon le mode $\kappa^2-(\text{O},\text{O})$, avec une distance Th–O similaire pour **5** (2,590(2) vs 2,57(2) Å). **6** est l'unique exemple d'un ion azoture coordonné à un ion thorium tétravalent. Les distances N=N de l'azoture, quasi égales (1,141(6) et 1,147(7) Å) sont similaires à celles de l'ion azoture libre (1,168 Å dans $[\text{PPh}_4][\text{N}_3]$),³⁹ ce qui suggère une interaction de type électrostatique avec le cation thorium. Selon les caractéristiques de la base de Lewis utilisée, son insertion dans le site de coordination vacant du complexe **3** induit différentes conformations du squelette $(^{t\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{Th}$ initial dans les produits formés, signe d'une grande souplesse des ligands $^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ autour du centre métallique, flexibilité qu'on s'attachera à évaluer dans le prochain paragraphe.

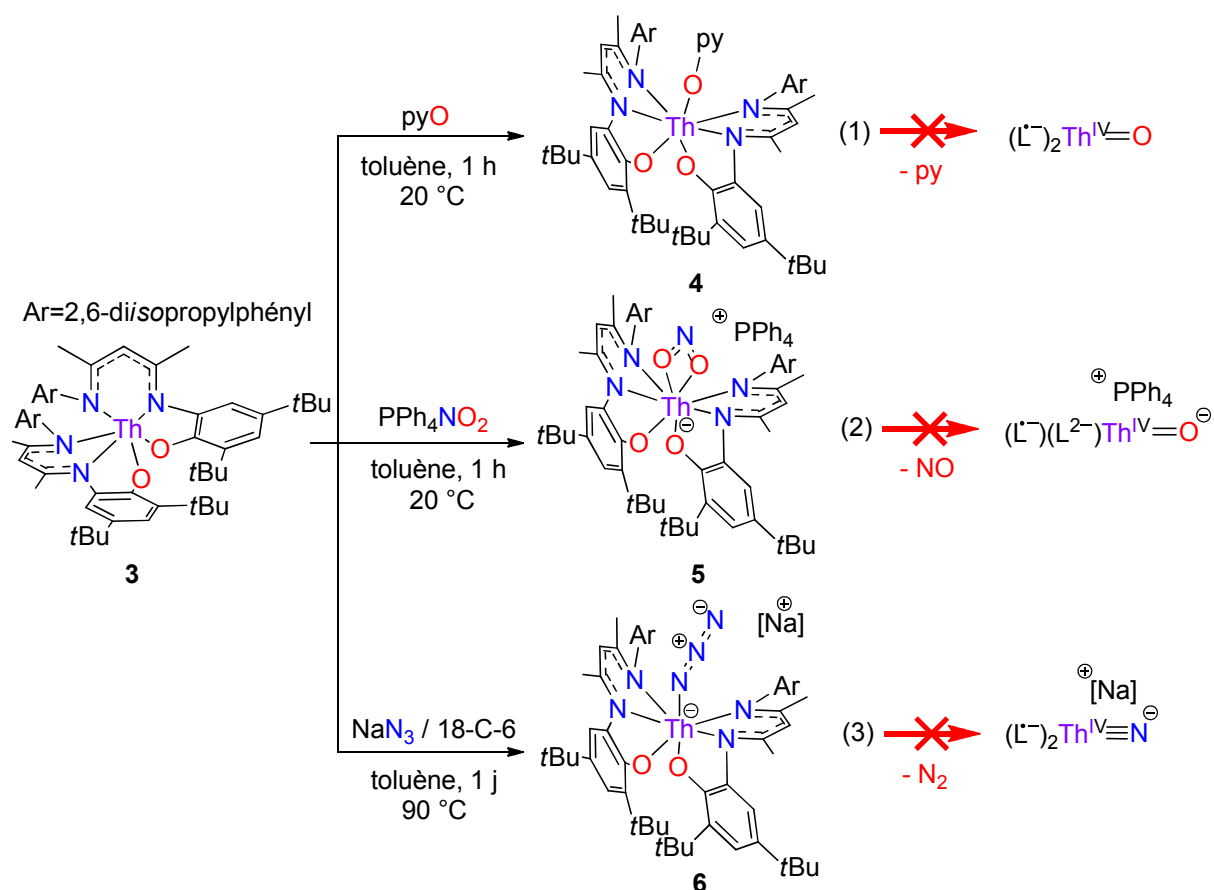


schéma 49 : Réactivité du complexe 3 avec l'oxyde de pyridine, le nitrite de tétraphénylphosphonium et l'azoture de sodium.

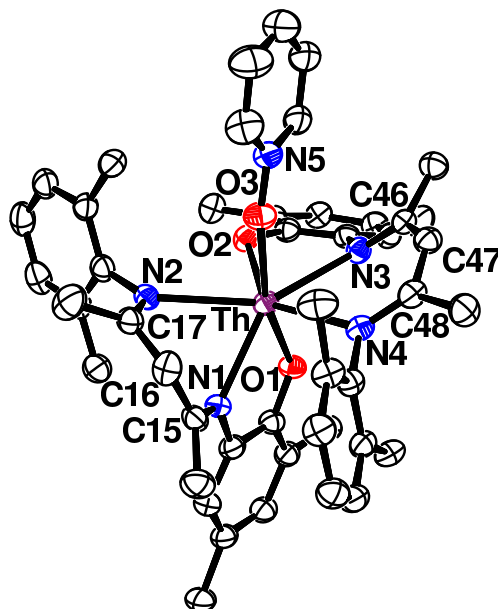


figure 64 : Vue ORTEP de 4; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *iPr* et *tBu* et le solvant C_6H_6 ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–O1 2,266(2), Th–O2 2,268(2), Th–O3 2,431(2), Th–N1 2,469(3), Th–N2 2,600(3), Th–N3 2,525(3), Th–N4 2,610(3), O3–N5 1,315(4), N1–C15 1,315(4), N2–C17 1,324(4), N3–C46 1,337(4), N4–C48 1,324(4), C15–C16 1,412(5), C16–C17 1,424(5), C46–C47 1,398(5), C47–C48 1,418(5), N1–C15–C16 119,1(3), C15–C16–C17 122,8(3), C16–C17–N2 121,9(3).

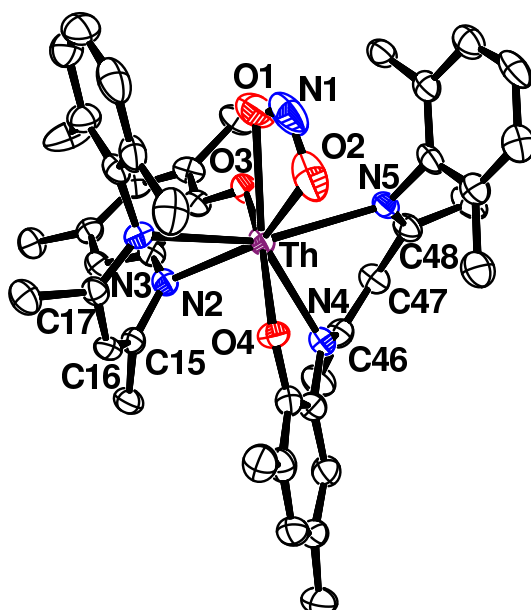


figure 65 : Vue ORTEP de **5**; le contre-ion PPh_4^+ , les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–O1 2,591(3), Th–O2 2,588(3), Th–O3 2,295(2), Th–O4 2,282(2), Th–N2 2,420(3), Th–N3 2,679(3), Th–N4 2,452(3), Th–N5 2,626(3), O1–N1 1,258(5), O2–N1 1,244(5), N2–C15 1,371(4), N3–C17 1,321(4), N4–C46 1,352(5), N5–C48 1,319(5), C15–C16 1,365(5), C16–C17 1,433(5), C46–C47 1,383(5), C47–C48 1,434(5), O1–N1–N2 114,7(4), O1–Th–O2 48,00(12), N2–C15–C16 120,8(3), C15–C16–C17 125,9(3), C16–C17–N3 121,9(3).

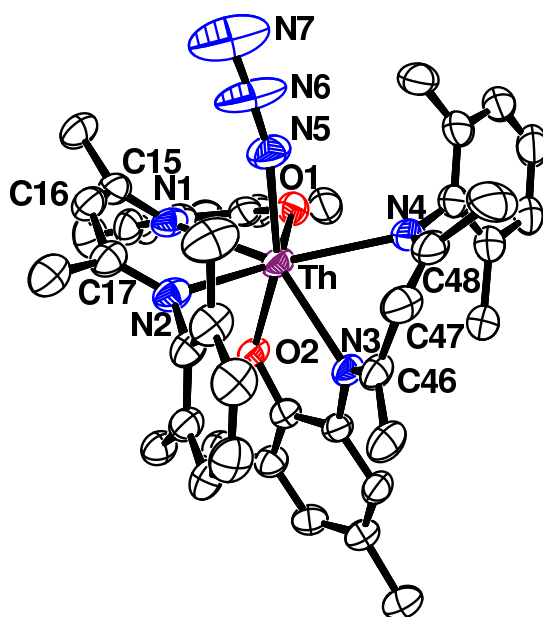


figure 66 : Vue ORTEP de **6**; le contre-ion $\text{Na}(18\text{-C-}6)$, les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–O1 2,260(3), Th–O2 2,284(3), Th–N1 2,474(4), Th–N2 2,617(4), Th–N3 2,452(3), Th–N4 2,535(4), Th–N5 2,460(4), N5–N6 1,141(6), N6–N7 1,147(7), N1–C15 1,365(6), N2–C17 1,334(6), N3–C46 1,319(5), N4–C48 1,316(6), C15–C16 1,371(7), C16–C17 1,426(6), C46–C47 1,424(6), C47–C48 1,398(7), Th–N5–N6 162,1(4), N5–N6–N7 177,2(9), N1–C15–C16 123,1(4), C15–C16–C17 131,9(5), C16–C17–N2 123,8(5).

III.2.2 Conformation du squelette ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ dans **3**, **4**, **5** et **6**

La description du polyèdre de coordination autour de l'ion thorium(IV) dans les composés **3** à **6** permet de comprendre l'influence de l'encombrement stérique de la base de Lewis coordonnée au Th^{IV} sur la géométrie finale adoptée par le squelette ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ (figure 67b,c). En effet, dans chacun de ces composés, l'ion thorium dans l'entité ($t^{\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ se trouve au centre d'un prisme triangulaire, dont les faces sont différentes selon le composé étudié (figure 67a). Bien entendu, les deux ligands chélates $\kappa^3 t^{\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ induisent une forte asymétrie par rapport au polyèdre régulier décrit pour des ligands monodentes, mais ces modèles permettent de bien appréhender le déplacement d'un ligand $t^{\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ par rapport à l'autre pour laisser le passage à un troisième ligand.

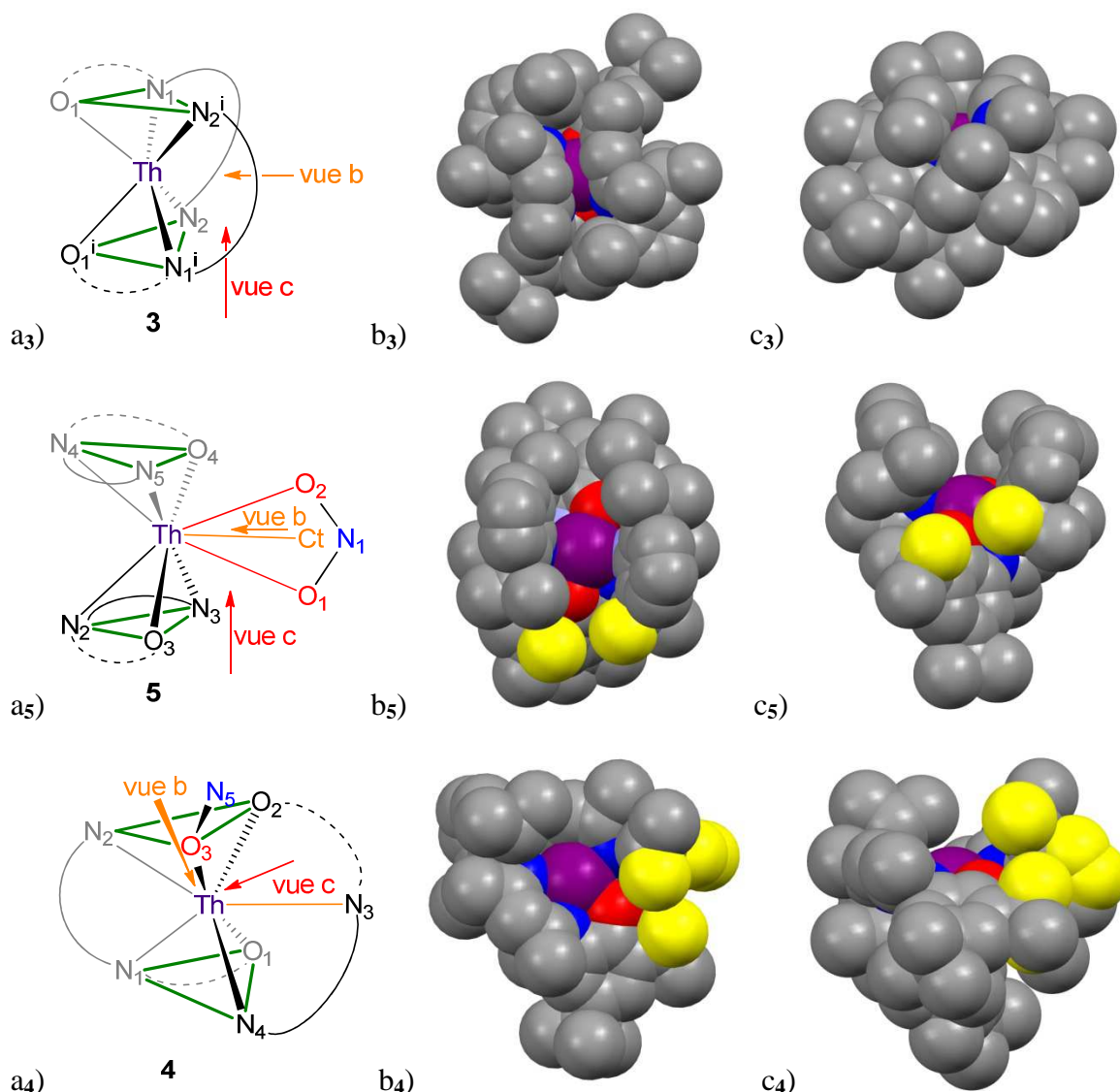


figure 67 : a_i) Représentation du prisme triangulaire (en vert) décrivant l'environnement de l'ion Th^{IV} dans la molécule **i** et coiffé par l'atome figurant à droite pour **5** et **4** ; les deux ligands NNO sont présentés en gris et noir, respectivement, la liaison NacNac étant en trait plein et celle de l'amidure-phénolate en pointillés ; les atomes du ligand entrant sont en couleur ; b_i) vue selon l'axe b de la molécule **i**, dont on a retiré la base de Lewis entrante, ses

atomes étant modélisés par des sphères pleines de rayon proportionnel à leurs rayons ioniques ; code couleur jaune : gêne stérique ; c_i) vue selon l'axe c.

Le prisme triangulaire correspondant à l'entité ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂Th du complexe **3** est défini par les faces O1-N1-N2ⁱ et O1ⁱ-N1ⁱ-N2, respectivement, qui sont quasi parallèle (angle dièdre de 2,36(4) °). L'introduction de l'ion nitrite, petit et κ^2 -coordonné, induit dans **5** une rotation d'environ 110° des squelettes NacNac l'un par rapport à l'autre, selon un axe orthogonal à leur plan moyen et les faces du prisme triangulaire sont donc différentes de celles dans le complexe **3**. Chaque ligand NNO décrit l'une de ces faces (N2-N3-O3 et N4-N5-O4, respectivement), en accord avec un axe de pseudo-symétrie de type C₂, chaque atome d'oxygène de l'ion nitrite venant compléter ces faces pour former un cube, distordu par la pince nitrite (angle dièdre des faces du prisme de 9,30(11) °). La densité électronique des paires libres des atomes d'oxygène de l'ion nitrite étant spatialement peu étendue, on pourra la remplacer par une densité ponctuelle Ct équidistante de O1 et O2, ce qui sera utile pour la comparaison avec les autres composés. Dans ce système heptavalent, le prisme triangulaire autour de l'ion thorium est coiffé par Ct, tandis que cette place est occupée par le site de coordination vacant dans **3**. L'introduction de l'oxyde de pyridine, monodente et plus encombré, provoque une variation géométrique des ligands NNO dans **4** encore plus prononcée que dans **5**. L'atome d'oxygène O3 de la pyO fait ici partie de l'une des faces du prisme (O2-O3-N2), l'autre étant définie par O1-N1-N4, ces deux faces étant presque parallèles (angle dièdre de 5,20(7) °). L'atome d'azote central d'un des deux ligands NNO (N3) représente ainsi la coiffe de ce prisme, position ayant pour effet de rendre les deux squelettes NacNac quasiment orthogonaux (85,80(10) °). Le même phénomène est observé pour l'ion azoture dans **6**, monocoordonné au thorium, mais encombré par le groupe Na(18-C-6) : un azote de l'azoture remplace simplement l'oxygène O3 de la structure présentée ci-dessus, les deux faces étant quasi parallèles (5,51(15) °). La structure du complexe *bis* de Th^{IV} formée par les deux ligands $^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ témoigne ainsi d'une grande souplesse.

Les ligands $^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ peuvent en effet s'accommoder d'une conformation plus contrainte stériquement pour permettre la coordination de la base de Lewis (L) entrante (L représentant aussi le site vacant du complexe de départ **3**). Cette modularité est observée qualitativement grâce aux vues selon l'axe Th–L (figure 67b) des squelettes ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂Th de **3**, **5** et **4**, classés par contrainte géométrique croissante. Cette architecture est optimisée dans **3**, minimisant les gênes stériques entres les groupements *t*Bu et *i*Pr d'un ligand avec les noyaux aromatiques de l'autre, comme cela est visible selon un axe orthogonal au précédent (figure 67c₃). Par conséquent, la cavité de **3** apparaît assez peu accessible, d'où un réarrangement important du squelette ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂Th lorsqu'une base de Lewis se coordine à l'ion métallique. L'ion nitrite dans **5**, relativement petit, permet une ouverture plus importante de la sphère de coordination du thorium dans le squelette ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂Th. Celle-ci implique des contacts proches entre deux groupements *t*Bu (représentés en jaune sur la figure 67c₅). Ce squelette s'adapte à une gêne stérique plus importante de la base de Lewis entrante (pyO, Na(18-C-6)N₃) pour libérer une cavité très ouverte (c₄). Cette géométrie impose une autre orientation des ligands l'un par rapport à l'autre, à l'origine de contraintes stériques a priori plus importantes, notamment par la proximité d'un groupement *t*Bu et du noyau aromatique *diisopropylphényl* de l'autre ligand. La déstabilisation d'ordre stérique des conformations du

squelette (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ dans **3**, **5** et **4** a été évaluée par calculs DFT. Comme attendu, le squelette de **3** est le plus stable, l'enthalpie libre de **3** étant plus basse de 13,4 kcal.mol⁻¹ que celle de **4**. Le composé **4** apparaît quasiment au même niveau énergétique que **5**, le calcul DFT montrant une légère stabilisation de 2,0 kcal.mol⁻¹ en faveur de **4**, la valeur de ce faible écart étant dépendante du niveau de calcul considéré. Leur proximité énergétique explique ainsi que les deux conformations sont accessibles, leur discrimination s'établissant sur les paramètres géométriques de la base de Lewis entrante.

La capacité des ligands ${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ de pouvoir stabiliser ces deux différents isomères du squelette (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ après coordination d'une base de Lewis se traduit également en solution. Les spectres RMN ${}^1\text{H}$ et ${}^{13}\text{C}$ de l'adduit **4** présentent un doublement des pics de résonance pour chacun de ces noyaux, signe que les deux ligands ne sont pas magnétiquement équivalents. Cela correspond à la description de la structure à l'état solide du composé **4**, de symétrie C_1 . Un seul ligand apparaît pour l'adduit nitrito **5**, le pseudo-axe C_2 de symétrie à l'état solide étant parfaitement défini en solution. Toutefois, on notera que **5** est présent sous la forme de deux isomères en solution et à la température ambiante (dans un rapport 2 pour 1). Une étude à plus basse température est envisagée pour parfaitement identifier la signature de chacun, notamment en RMN ${}^{13}\text{C}$. Enfin, alors que le squelette (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ de l'adduit azoture **6** est de basse symétrie (C_1) à l'état solide, un seul ligand est identifié sur ses spectres RMN ${}^1\text{H}$ et ${}^{13}\text{C}$: la paire d'ions le composant est donc assez relaxée par solvation pour que l'isomère analogue à celui du nitrite soit adopté pour l'azoture. A l'état solide, l'ion sodium, entouré par l'éther couronne 18-C-6, reste trop proche de l'azote externe de l'azoture pour envisager cet isomère, imposant une ouverture de cavité plus grande.

D'autres bases de Lewis potentiellement oxydantes ont été testées, telles que le protoxyde d'azote N_2O et le dioxyde de carbone. Dans le premier cas, une réaction relativement lente se produit et conduit à la dégradation du complexe de Th^{IV} initial. L'addition de CO_2 donne malheureusement le même résultat, la réaction entre les deux réactifs étant instantanée. Les ligands ${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$, riches en électrons, les transfèrent efficacement vers des espèces oxydantes, mais les produits oxydés semblent trop instables pour maintenir l'ion thorium dans la cage formée par les ligands oxydés. L'utilisation de bases de Lewis métalliques permettrait peut-être de stabiliser les produits d'oxydation formés. Dans cette optique, nous avons étudié la coordination à l'ion uranyle, qui pourrait former des interactions cation-cation de type $\text{Th}-\text{O}=\text{U}=\text{O}$ avec le complexe de Th^{IV} **3**.

III.3 Interactions cation-cation avec l'ion uranyle UO_2^{n+}

III.3.1 Interactions cation-cation linéaires

Quelques exemples d'interactions cation-cation, proposées par Sullivan en 1962,⁴⁰ de type linéaire $\text{M}-\text{O}=\text{U}^{\text{VI}}=\text{O}$ et comportant un uranyle hexavalent ont été rapportées dans la littérature, principalement avec des métaux M alcalins^{41,42} et des métaux d ,^{43,44} mais aussi dans certains cas avec des éléments f (Ce , Nd ,⁴⁵ Eu ,⁴⁶ U ⁴⁷). Toutefois, la basicité de Lewis de l'ion UO_2^{2+} reste très modeste, et pourrait ne pas être suffisante dans le cadre d'une coordination à l'ion thorium(IV) du complexe **3**. Par ailleurs, la réactivité du complexe **3** vis-à-vis des diverses espèces oxydantes présentées précédemment permet d'envisager de réduire l'uranyle hexavalent en uranyle pentavalent UO_2^+ , voire tétravalent, par un transfert

d'électrons depuis les ligands du composé **3**, directement vers l'ion uranium ou par l'intermédiaire du thorium. L'avantage serait ainsi de former un ion uranyle pentavalent, connu pour avoir un caractère base de Lewis plus prononcé que son pendant hexavalent, à partir de la réduction de UO_2^{2+} par les ligands du complexe **3**. Cependant, la formation d'interactions cation-cation, et notamment celles de type linéaire $\text{Th}-\text{O}=\text{U}=\text{O}$ avec un U^{V} impose de stabiliser l'uranyle pentavalent, au risque d'observer sa disproportionation en U^{VI} et U^{IV} . Une telle interaction a été mise en évidence par Mazzanti *et al.* en synthétisant le composé $[\{\text{UO}_2(\text{py})_5\}\{\text{KI}_2\text{py}_2\}]_\infty$, par oxydation de l'iodure d'uranyle(III) avec l'oxyde de pyridine en présence de potassium, le solvant coordonnant pyridine étant nécessaire pour stabiliser l'uranyle pentavalent.⁴⁸ Plus proche de notre stratégie, Berthet *et al.* ont formé ce même composé par réduction d'uranyle hexavalent à l'aide des ligands réducteurs sacrificiels que sont les anions cyclopentadiényles (schéma 50).⁴⁹ Plusieurs interactions de type $\text{M}-\text{O}=\text{U}^{\text{V}}=\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ti}, \text{Li}$) ont ainsi mises en évidence en faisant varier les contre-ions de l'uranyle hexavalent initial et du dérivé du Cp^- .⁵⁰ Lorsque M est un lanthanide ou un actinide autre que U , un seul exemple illustre une telle interaction, obtenu par Arnold *et al.* par réduction d'uranyle hexavalent par un complexe de samarium(II) (figure 68), et faisant apparaître une structure chélatante très encombrée stabilisant l'uranyle pentavalent formé.⁵¹ Cet encombrement stérique important était jusqu'à il y a encore peu de temps considéré comme une condition *sine qua non* pour stabiliser l'uranyle pentavalent et éviter toute disproportionation en U^{VI} et U^{IV} , condition qui pourrait être trop contraignante pour l'utilisation de la cavité du complexe **3**. Toutefois, les groupes d'Ephritikhine et de Mazzanti ont récemment montré de manière indépendante la stabilité de l'uranyle pentavalent dans un environnement riche en électrons non nécessairement saturé stériquement, avec les espèces $\text{UO}^2(\text{py})_5^+$ ⁵⁰ et $\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{OSMe}_2)^-$, le ligand salophen étant une base de Schiff peu encombrée. Dans ce dernier exemple, les auteurs ont alors pu utiliser ce composé pour former divers édifices polyoxométallates d'uranium(V) en substituant le contre-cation par du potassium par exemple.⁵² Notre choix s'est donc porté sur ce composé de départ pour être mis en présence du complexe *bis* de Th^{IV} **3**.

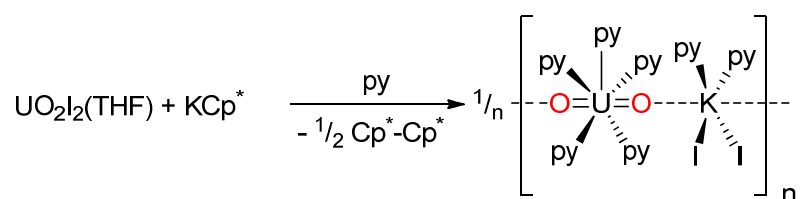


schéma 50 : Réduction de l'uranyle hexavalent par le ligand Cp^*

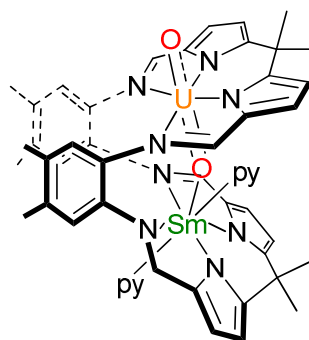


figure 68 : Complexe bimétallique de l' U^{V} et du Sm^{III} faisant apparaître une interaction cation-cation

III.3.2 Réactivité avec l'uranyle hexavalent

Le complexe **3** a été mis en présence du complexe de l'uranyle coordonné par un ligand de type salophen, dans lequel une molécule de diméthylsulfoxyde est restée liée au centre métallique durant sa synthèse (schéma 51). La réaction est immédiate, une analyse par spectroscopie RMN ^1H montre la disparition totale du complexe de Th initial, sans pour autant dévoiler des pics de résonance hors de la zone diamagnétique, signe qu'il n'y a pas de ligand autour d'un éventuel uranium réduit. Une diffusion lente de pentane dans une solution du brut réactionnel dans le toluène a permis d'identifier le composé **7**, dont la structure est présentée en figure 69. **7** résulte du simple transfert de la molécule de DMSO de l'uranyle salophen vers le complexe de Th^{IV} , lequel est donc un meilleur acide de Lewis que le complexe d'uranyle. La géométrie coude autour du soufre implique une gêne stérique de la molécule de DMSO au moins aussi importante que celle de l'oxyde de pyridine. La structure de l'adduit **7** est ainsi voisine de celle de l'adduit Opy **4**. Le polyèdre de coordination autour de l'ion thorium est un prisme triangulaire coiffé par l'atome d'azote N1 et dont les faces, définies par O1-O3-N4 et O2-N2-N3, sont quasi parallèles ($6,18(7)^\circ$). La distance Th–O(DMSO) de $2,4818(18) \text{ \AA}$ est semblable à celles rapportées dans la littérature ($2,353\text{--}2,531 \text{ \AA}$, $2,433(8) \text{ \AA}$ en moyenne).⁵³

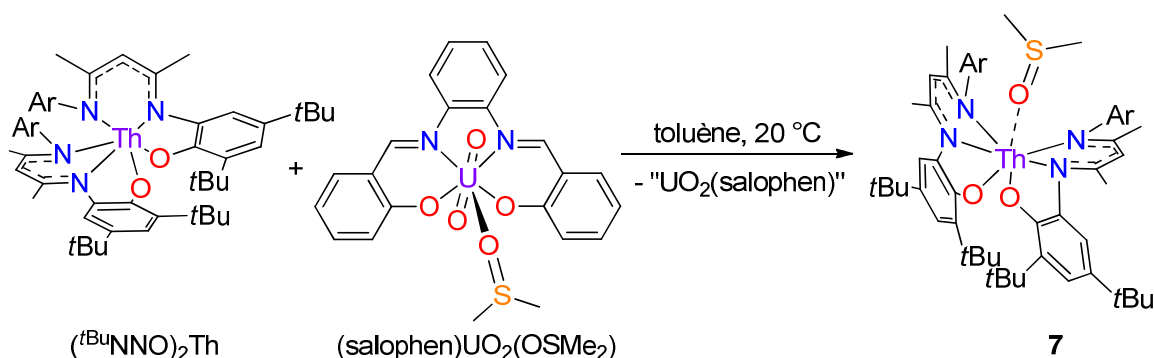


schéma 51 : Réaction entre le complexe $(t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ et $\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{DMSO})$

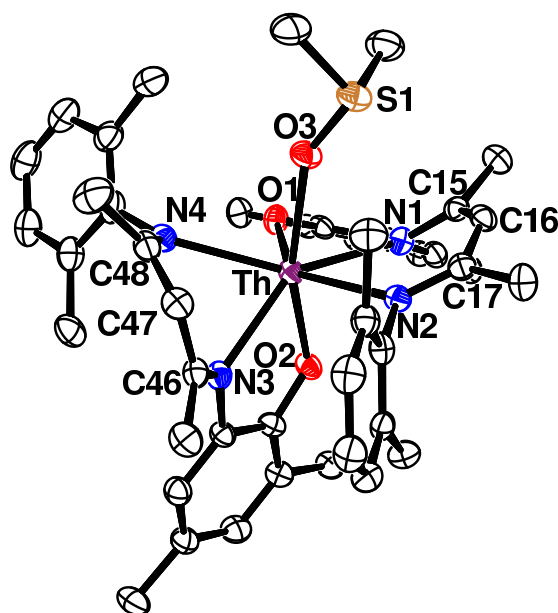


figure 69 : Vue ORTEP de **7**; les atomes d'hydrogène, les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Th–O1 2,2503(18), Th–O2 2,2837(18), Th–O3 2,4818(18), Th–N1 2,496(2), Th–N2 2,640(2), Th–N3 2,441(2), Th–N4 2,525(2), O3–S1 1,5237(19), N1–C15 1,328(3), N2–C17 1,317(3), N3–C46 1,327(3), N4–C48 1,335(3), C15–C16 1,399(4), C16–C17 1,413(4), C46–C47 1,414(4), C47–C48 1,411(4), Th–O3–S1 150,73(12), N1–C15–C16 123,2(3), C15–C16–C17 130,4(3), C16–C17–N2 125,1(3).

Une source d'ion UO_2^{2+} non coordonné à un donneur monochélate et non protégé stériquement a alors été envisagée. Lorsqu'on met en présence le complexe de Th^{IV} **3** avec deux équivalents de triflate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$, le noircissement immédiat du milieu réactionnel est observé (schéma 52). La diffusion d'éther diéthylique dans une solution du brut réactionnel dans la pyridine a permis d'isoler des cristaux verts correspondant au composé polyoxométallate **8**. Le modèle obtenu à partir des données de DRX pour le cœur de la partie cationique, noté « U_6O_8 », est hautement symétrique, les cations métalliques d'uranium tétravalent formant un octaèdre régulier ; malheureusement, la qualité des cristaux était insuffisante pour permettre une résolution complète de la structure. Les systèmes de type M_6O_8 sont classés en deux catégories pour les actinides tétravalents : celle des composés comportant 4 anions oxo O^{2-} et 4 anions hydroxo HO^- , et incluant les espèces $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Th},^{54-56} \text{U},^{57,58} \text{Np},^{59} \text{Pu}^{60}$), et celle où tous les oxygènes sont des oxo O^{2-} , formant des édifices polyoxométallate $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_8]^{8+}$. Le modèle de **8** suggère son appartenance à cette dernière catégorie, tant par l'apparente équivalence de tous les oxygènes que par la réaction de laquelle il est issu. En effet, Berthet *et al.* ont synthétisé en 2005 le premier édifice $\text{M}_6\text{O}_8^{8+}$ d'uranium tétravalent par réduction du triflate d'uranyle par le triflate d'uranyle(III) (schéma 53).⁶¹ Plus proche de notre exemple, ils ont formé ce même composé en substituant le réducteur par l'uranocène $(\text{COT})_2\text{U}$, dans lequel les anions $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ sont les espèces réductrices, malgré la grande stabilité de l'uranocène d'une part et des liaisons $\text{U}=\text{O}$ de l'uranyle d'autre part.⁶² L'ion thorium n'étant pas réducteur, la formation de **8** est nécessairement issue de la réduction de l'uranyle hexavalent par les ligands $^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$, à l'image des anions sacrificiels $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ dans l'exemple précédent. Le composé **3** porte deux équivalents de ligands, qui peuvent donc réduire deux équivalents d'uranium(VI) en

uranium(IV). Une analyse par spectroscopie RMN montre que le complexe (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ **3** est entièrement consommé lorsqu'il est mis en présence de 2 équivalents de triflate d'uranyle, et non 3. La source des deux ions uranium(IV) manquants, nécessaire à la formation du cœur U_6O_8 , reste donc inconnue, à moins qu'ils ne s'agisse en fait des deux ions Th^{IV} libérés par oxydation des ligands. Le complexe **8** serait donc constitué d'un cation polyoxopolymétallate $\text{U}_4\text{Th}_2\text{O}_6^{8+}$, encore jamais observé. La différenciation des deux actinides n'est pas possible par DRX dans le cas présent.

L'obtention de cristaux analysables par DRX de cet oxyde mixte est la suite logique de ce travail, notamment en remplaçant les triflates, source du désordre, par d'autres contre-anions chélatants, comme les carboxylates. Des études spectroscopiques par EXAFS permettraient alors de confirmer la présence des deux types de métaux dans **8**. Plus généralement, la synthèse d'édifices polyoxométallates à métaux mixtes sera étudiée à partir des différents complexes *bis* (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{M}^{n-}$, ou à partir d'autres complexes métalliques stabilisés par des anions réducteurs plus aisément isolables après leur oxydation, comme les anions $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$.

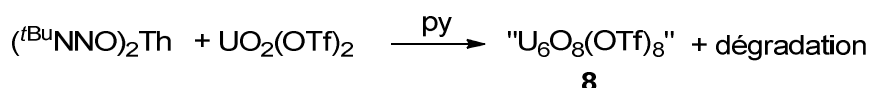


schéma 52 : Réaction entre le complexe (${}^{t\text{Bu}}\text{NNO}$) $_2\text{Th}$ et le triflate d'uranyle

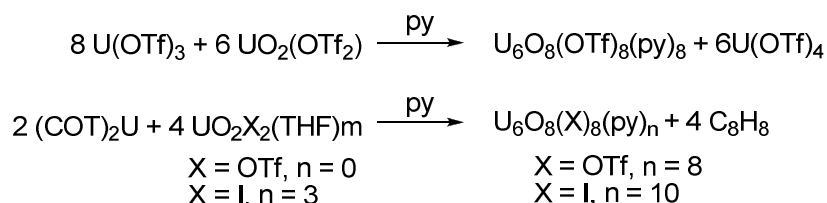


schéma 53 : Synthèse de composés polyoxométallate $\text{U}_6\text{O}_8^{8+}$ par réduction d'uranyle hexavalent

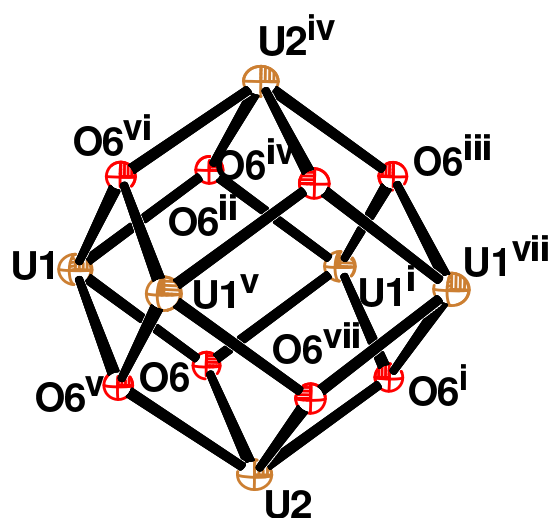


figure 70 : Modèle du cation polyoxométallate $\text{U}_6\text{O}_8^{8+}$

IV Chimie de coordination du complexe *bis* (${}^t\text{BuNNO}$) $_2\text{U}^{\text{IV}}$

Nous avons considéré dans un premier temps la réduction du complexe *bis* de l' U^{IV} (${}^t\text{BuNNO}$) $_2\text{U}^{\text{IV}}$ **9**. Toutefois, sa mise en présence avec du graphite de potassium résulte seulement en une très lente dégradation du produit de départ. Ceci est en accord avec la réactivité du ligand lithié ${}^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ avec l'iodure d'uranium(III) $\text{UI}_3(1,4\text{-dioxane})_{1,5}$, réaction donnant de nombreux produits parmi lesquels le complexe de l' U^{IV} **9** a été identifié. Ceci indique que l'obtention d'un complexe d'uranium trivalent stabilisé par les ligands ${}^t\text{BuNNO}^{2-}$ est peu probable. Aussi nous sommes-nous intéressés à la réactivité du complexe *bis* d' U^{IV} **9** vis-à-vis d'agents oxydants.

IV.1 Oxydation par l'oxyde de pyridine

De la même manière qu'avec le complexe de Th^{IV} , l'analogue de l' U^{IV} **9**, qui lui est isomorphe et présente également un site de coordination vacant, a été mis en présence d'oxyde de pyridine dans le THF (schéma 54). La réaction est instantanée, comme le montre la solubilisation totale du complexe d' U^{IV} . Le produit issu de cette réaction est vraisemblablement l'adduit **10** entre ces deux composés. Une analyse par spectroscopie RMN abonde dans ce sens, les pics du produit de départ étant remplacés par des pics de résonance fins et plus éclatés dans la zone paramagnétique. Par ailleurs, l'encombrement stérique important autour de l'ion uranium rend peu probable l'obtention d'un composé bimétallique d'uranium(V) de type $[\text{U}^{\text{V}}]\text{O}[\text{U}^{\text{V}}]$. Cette configuration nécessiterait sûrement une conformation C_1 des squelettes (${}^t\text{BuNNO}$) $_2\text{U}^{\text{V}}$ pour s'accommoder de l'encombrement stérique induit par la proximité de deux de ces squelettes. La signature RMN ${}^1\text{H}$ d'un seul ligand pour le composé **10** confirme la formation d'un complexe monométallique de l' U^{IV} . **10** est une espèce transitoire qui n'a pas pu être caractérisée par DRX, car elle se transforme rapidement par chauffage à 60°C en **11**, complexe diamagnétique de couleur noire. Un monocristal de **11**•0,5*isooctane*, obtenu par recristallisation dans l'*isooctane* à froid (-40°C), a été analysé par DRX. La structure de **11** est présentée en figure 71a.

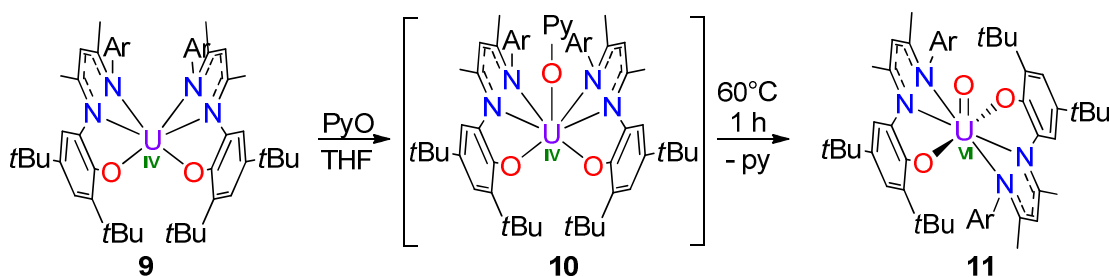


schéma 54 : Oxydation du complexe (${}^t\text{BuNNO}$) U^{IV} **9** par l'oxyde de pyridine.

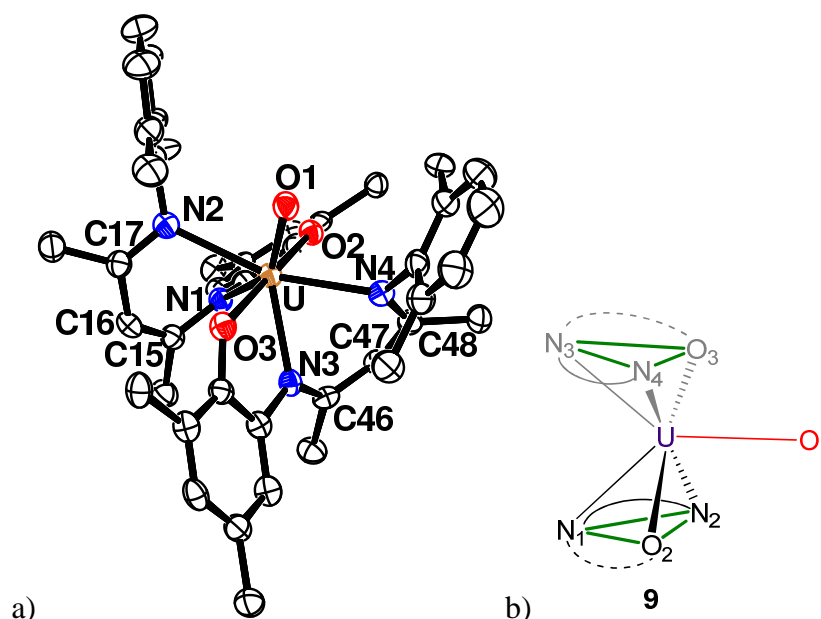


figure 71 : a) Vue ORTEP de **11**; les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : U–O1 1,805(3), U–O2 2,217(3), U–O3 2,219(3), U–N1 2,311(3), U–N2 2,467(4), U–N3 2,330(4), U–N4 2,447(3), N1–C15 1,356(5), N2–C17 1,316(5), C15–C16 1,370(6), C16–C17 1,443(6), O1–U–O2 92,15(12), O1–U–O3 91,85(12), O2–U–O3 175,86(10), N1–C15–C16 119,6(4), C15–C16–C17 124,6(4), C16–C17–N2 122,4(4) ; b) représentation du polyèdre de coordination de l'uranium(VI)

Le complexe **11** présente une structure possédant un axe de pseudo-symétrie de type C_2 , à l'instar du complexe nitrito de Th^{IV} **5**, correspondant à l'axe U–O1. L'ion uranium évolue dans un environnement de type prisme triangulaire, défini par les faces N1–N2–O2 et N3–N4–O3, coiffé par l'atome d'oxygène terminal O1 (figure 71b). Ces deux faces sont quasi parallèles (1,7(3) °), bien plus que dans le complexe nitrito **5** de géométrie analogue (9,30(11) °), ce dernier étant contraint par l'ion nitrite κ^2 -coordonné, même si l'ion thorium(IV) possède un rayon ionique plus grand que l'uranium(VI) (1,05 vs 0,81 Å). Les distances $\text{U}^{\text{VI}}\text{--N}_{\text{iPrAr}}$ (2,46(1) Å) et $\text{U}^{\text{VI}}\text{--N}_{\text{ArO}}$ (2,321(10) Å), assez éparées restent dans la gamme de valeurs attendues pour des liaisons entre un ligand β -diiminate et un uranium hexavalent (2,376–2,484 Å, 2,422(8) Å en moyenne),⁶³ tout comme pour les distances $\text{U}^{\text{VI}}\text{--OAr}$ (2,218(1) Å, à comparer à 2,053–2,412 Å, 2,248(2) Å en moyenne dans la littérature).⁶⁴

De manière tout à fait remarquable, **11** est un rare exemple de complexe monooxo d'uranium(VI). Ces composés font apparaître une seule et unique liaison U=O, qui, si elle n'est pas stabilisée par des ligands adéquats, se disproportionne en uranyle $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ et uranium U. Ainsi, très peu d'exemples de tels composés caractérisés par DRX sont cités dans la littérature. Ils sont au nombre de cinq, essentiellement synthétisés au cours de ces dernières années (figure 72) : $[\text{U}(\text{O})\text{Cl}_5][\text{PPh}_4]$ (distance $\text{U}=\text{O}$ de 1,76(1) Å),⁶⁵ $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{O})\text{NAr}$ (Ar = 2,6-diisopropylphényl) (1,844(4) Å),⁶⁶ $[(\kappa^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{U}(\text{O})]$ (1,800(2) Å),⁶⁷ et deux composés de formule $[(t\text{BuArO})_3\text{tacn}]\text{U}(\text{O})^+[\text{X}]^-$ (X = CF_3CO_2 ou SbF_6) (1,811(2) et 1,836(6) Å, respectivement),⁶⁸ basés sur le ligand tétradente triazacyclononane triphénolate déjà évoqué au chapitre 1. On exclura de cette catégorie les dérivés d'uranyles basés sur le squelette $\text{O}=\text{U}=\text{NR}^+$ (Hayton,⁶⁹ Burns⁷⁰). La distance U–O1 de 1,805(3) Å dans

11 est semblable à celles dans les complexes précédents. Ces composés sont d'un intérêt tout particulier, car ils permettent de sonder la liaison $\text{U}=\text{O}$ sans l'influence de celle qui est en *trans*. En effet, cette dernière induit une influence *trans* inverse (ITI) sur la première, et réciproquement : une liaison en *trans* d'une liaison $\text{U}=\text{O}$ est plus courte que celles qui lui sont placées en *cis*, d'où la forte stabilité de l'ion uranyle linéaire. Une géométrie particulièrement bien choisie et modulable autour d'un uranium portant une liaison monooxo terminale permet de contrôler l'observation ou non d'une ITI selon la pression stérique appliquée par les ligands, et donc de quantifier le gain énergétique apporté par l'ITI. C'est le cas par exemple pour l'exemple de Meyer cité préalablement, qui observe une ITI dans le complexe d' U^{VI} uniquement lorsque le groupement en *ortho* des fonctions phénolates est un *t*Bu, la stabilisation par ITI n'étant pas assez forte lorsqu'il est substitué par un groupement adamantyl très encombré. Par ailleurs, l'analogue de l' U^{V} ne présente aucune ITI. Ayant à disposition le complexe d'uranium hexavalent, qui ne présente manifestement pas d'ITI, nous avons envisagé de le réduire pour observer l'effet de l'ajout d'électrons 5f sur les propriétés géométriques et électroniques du complexe qui en résulte, et plus spécifiquement sur la nature de la liaison $\text{U}=\text{O}$ terminale et l'observation ou non d'une influence *trans* inverse.

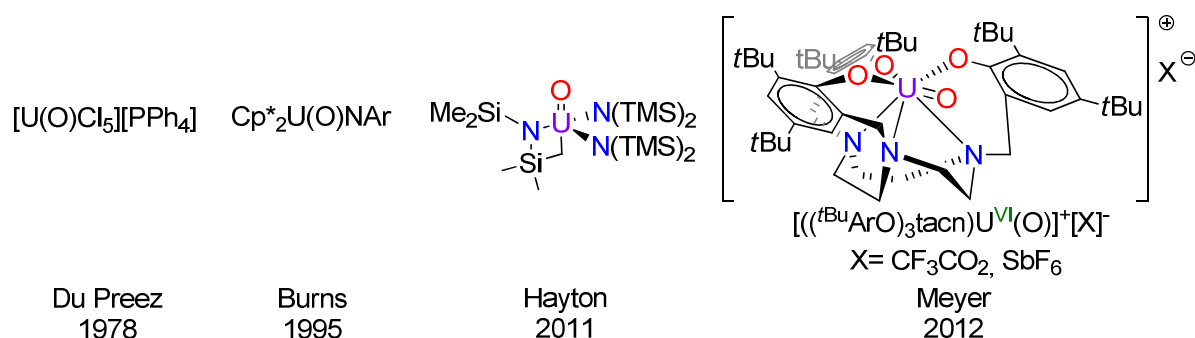


figure 72 : Composés caractérisés par DRX présentant une seule liaison $\text{U}^{\text{VI}}=\text{O}$ terminale

IV.2 Réduction du complexe ($t\text{BuNNO}$) $_2\text{U}^{\text{VI}}=\text{O}$

Le complexe **11** a été mis en présence d'un équivalent de graphite de potassium à -40°C dans le toluène, provoquant la formation immédiate de graphite solide dans la solution, devenue rouge-noire (schéma 55). L'analyse par spectroscopie RMN ^1H du brut réactionnel révèle l'apparition de pics de résonance relativement larges dans la zone paramagnétique en même temps que la disparition de ceux de **11**, signe d'une réduction effective de **11** vers le complexe de l' U^{V} ($t\text{BuNNO}$) $_2\text{UOK}$ **12**. Étonnamment, le spectre de RMN ^1H de **12** révèle un doublement des pics de résonance des protons des ligands, qui sont par conséquent non équivalents, à l'inverse de ce qui a été constaté pour l'analogue d' U^{VI} **11**. Cette absence de symétrie des deux ligands $t\text{BuNNO}^{2-}$ avait été observée avec les complexes de Th^{IV} coordonnés par l'oxyde de pyridine (**4**), l'azoture de sodium (**6**) et le DMSO (**7**). Le complexe **12**, tout comme **11**, est soluble dans de nombreux solvants, y compris les hydrocarbures, et est réfractaire à toute tentative de cristallisation. L'addition de l'éther-couronne 18-C-6 a permis d'augmenter la polarisation des charges de **12** en piégeant le cation potassium, et par conséquent de baisser suffisamment sa solubilité dans les solvants apolaires tels que le toluène. Une diffusion de pentane dans une solution d'un tel mélange dans le toluène a permis

l'obtention de cristaux de **12**•2(18-C-6), l'ion K⁺ étant entouré de deux molécules d'éther-couronne. Sa structure est représentée en figure 73 et est similaire à celle de **4**.

Le complexe monoanionique **12**, déjà très riche en électrons, peut être encore réduit par addition d'un autre équivalent de graphite de potassium. Bien que plus lente (1 h), cette réduction donne le complexe dianionique ($t\text{BuNNO}$)₂UOK₂ **13**. Là encore, la signature RMN de deux ligands non-équivalents est observée, le spectre correspondant à un composé également paramagnétique, avec des pics de résonance plus fins, souvent caractéristiques d'uranium tétravalent. Sans besoin de piéger les ions potassium, des cristaux de **13**•4C₆D₆ ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **13** dans le benzène deutéré, puis analysés par DRX. La structure ainsi déterminée est présentée en figure 74. Une réduction plus poussée n'est possible lorsque l'on ajoute un nouvel équivalent de graphite de potassium. A l'inverse, le complexe **13** dianionique est réoxydé instantanément pour redonner les complexes **12** puis **11** par additions successives de triflate d'argent. Par ailleurs, le complexe dianionique **13** est oxydé par le complexe d'uranium hexavalent **11** pour former deux équivalents du composé **12** d'uranium pentavalent.

Les complexes **12** et **13** font ainsi partie des rares exemples de complexes d'uranium(V) et uranium(IV) monooxo terminaux caractérisés par leur structure cristalline. Seuls quatre composés de ce type pour l'U^V sont décrits dans la littérature (schéma 56) : deux composés de formule ($t\text{BuArO}$)₃tacnU^V=O (R = $t\text{Bu}$, Ad) (distance U=O de 1,848(8) et 1,848(4) Å, respectivement),⁷¹ le composé [($\kappa^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$)(N(SiMe₃)₂)₂U(O)][PPh₃Me] (1,847(2) Å),⁶⁷ et Cp^{*}₂U(O)(OAr) (1,859(6) Å).⁷⁰ La distance U=O de **12** est légèrement en deçà de ces valeurs (1,8324(19) Å). Quatre composés de l'uranium(IV) ont été caractérisés par DRX (schéma 57) : Cp^{*}₂U(O)(C(N(Me)C(Me))₂) (1,860(3) Å),⁷² (1,3,5- $t\text{Bu}$)₃C₅H₂)₂U(O)(dmap) (1,860(3) Å),⁷³ Tp^{*}₂U=O (1,863(4) Å),⁷⁴ et [((TMS)₂N)₃U=O][CoCp^{*}₂] (1,878(5) Å).⁷⁵ La liaison U^{IV}=O de 1,9454(18) Å dans **13** est clairement éloignée de ces valeurs, car elle est étendue par l'interaction entre l'oxygène terminal et l'ion potassium qui lui est lié. Les complexes **11**, **12** et **13** sont les premiers complexes monooxo terminaux d'uranium disponibles sur trois degrés d'oxydation successifs. Ils représentent donc une occasion unique d'évaluer l'influence de l'ajout d'électrons f sur les paramètres géométriques et électroniques des complexes ainsi formés.

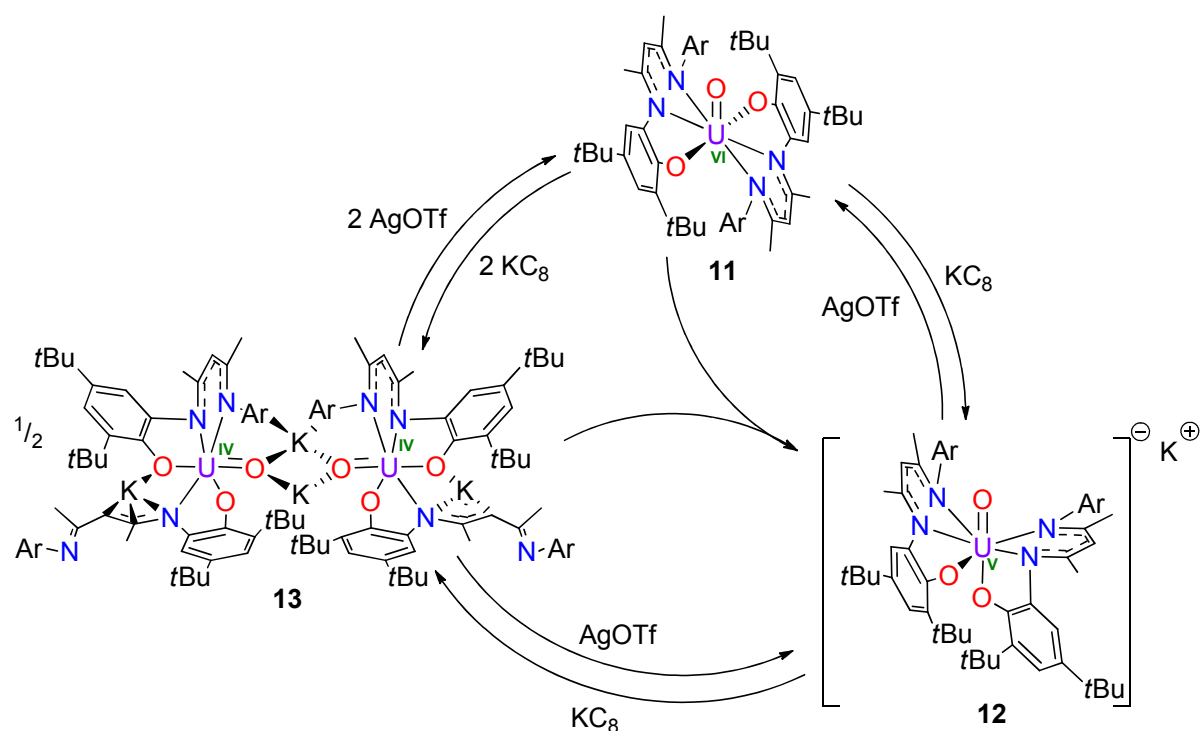


schéma 55 : Cycle de réduction / oxydation des complexes de formule ($t\text{BuNNO}$) $_2\text{UO}^{n-}$

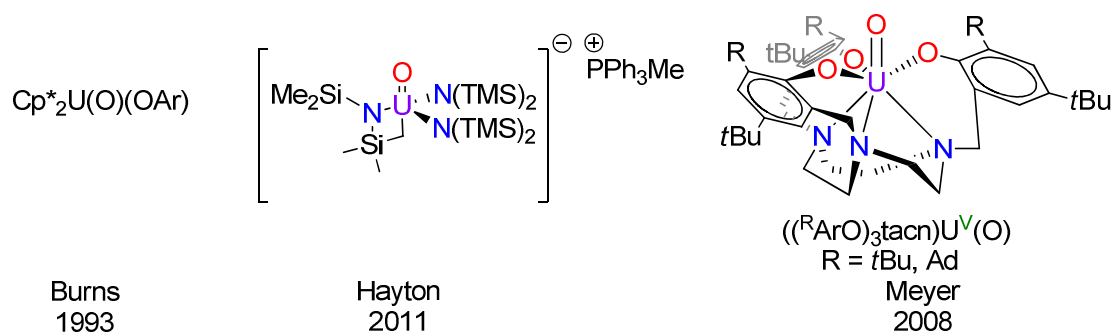


schéma 56 : Composés caractérisés par DRX présentant une seule liaison $\text{U}^{\text{V}}=\text{O}$ terminale

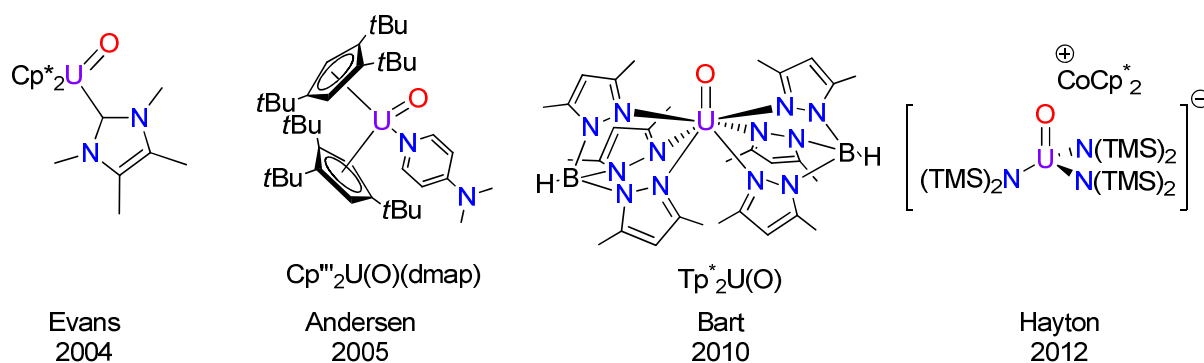


schéma 57 : Composés caractérisés par DRX présentant une seule liaison $\text{U}^{\text{IV}}=\text{O}$ terminale

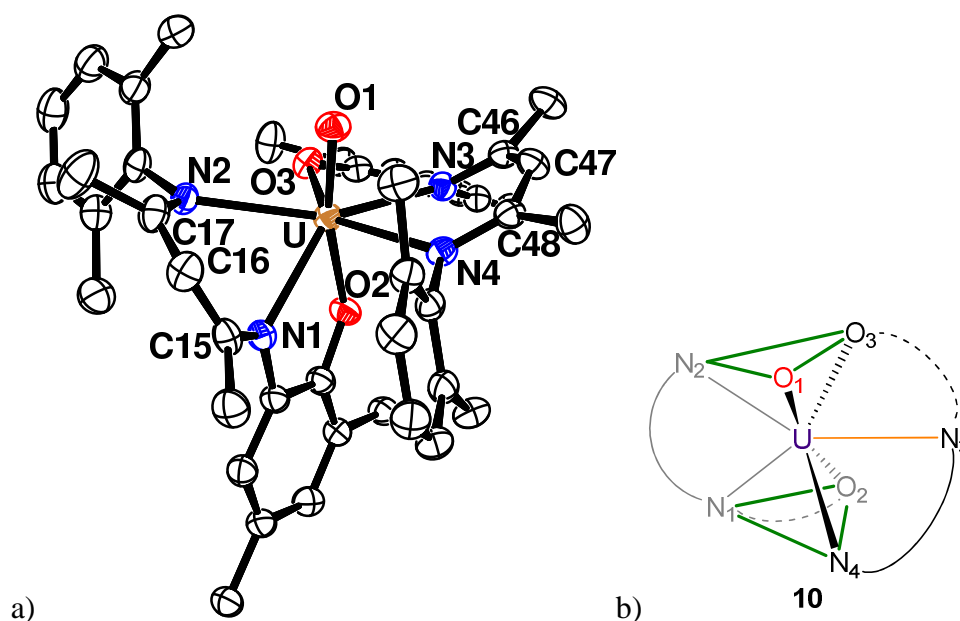


figure 73 : a) Vue ORTEP de **12**; le contre-ion $\text{K}(\text{18-C-6})_2$, les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : U–O1 1,8324(19), U–O2 2,1629(19), U–O3 2,2795(19), U–N1 2,475(2), U–N2 2,568(2), U–N3 2,469(2), U–N4 2,598(2), N1–C15 1,349(4), N2–C17 1,317(4), C15–C16 1,377(4), C16–C17 1,420(4), C46–C47 1,392(4), C47–C48 1,406(4), O1–U–O2 167,22(8), O1–U–O3 94,81(8), O2–U–O3 81,35(7), N1–C15–C16 119,8(3), C15–C16–C17 126,0(3), C16–C17–N2 123,1(3) ; b) représentation du polyèdre de coordination autour de l'uranium(V).

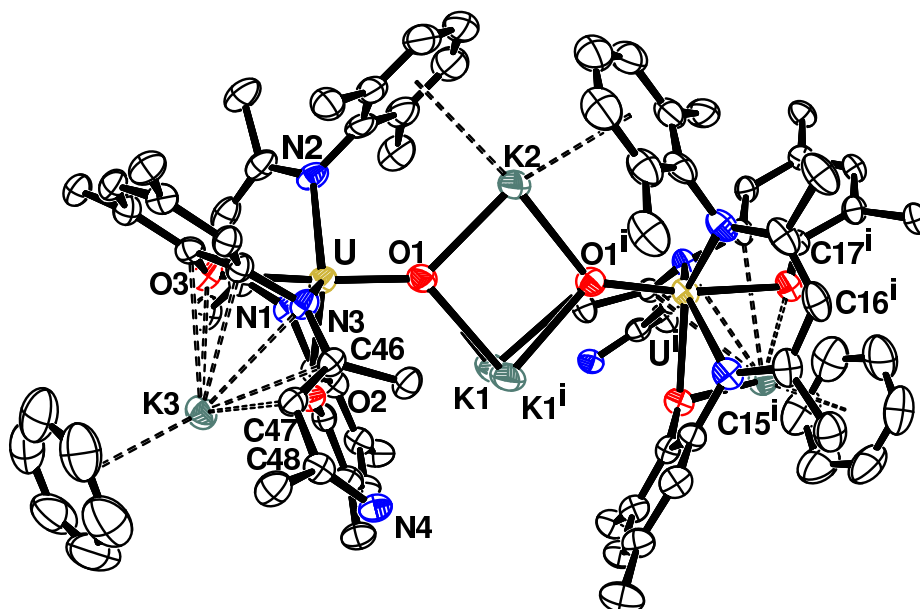


figure 74 : Vue ORTEP de **13**· $4\text{C}_6\text{D}_6$; les deux molécules de C_6D_6 non coordonnées, le groupement *diisopropylphényl* lié à l'atome N4, les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; code de symétrie : $i = 2 - x, y, -z + 3/2$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : U–O1 1,9454(18), U–O2 2,3493(18), U–O3 2,2939(18), U–N1 2,465(2), U–N2 2,470(2), U–N3 2,5312(18), N1–C15 1,320(3), N2–C17 1,344(4), N3–C46 1,373(3), N4–C48 1,288(3), C15–C16 1,408(4), C16–

C17 1,385(4), C46–C47 1,392(4), C47–C48 1,406(4), O1–U–O2 96,75(7), O1–U–O3 166,13(7), O2–U–O3 89,00(7), N1–C15–C16 121,9(3), C15–C16–C17 128,4(3), C16–C17–N2 124,0(3).

La structure de **12** fait effectivement apparaître deux ligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$ non équivalents. A l'image des adduits du thorium avec Opy ou N_3^- , l'ion uranium(V) de **12** se trouve dans une géométrie de coordination de type prisme triangulaire coiffé dans lequel l'atome d'oxygène terminal O1 fait partie de l'une des faces triangulaires (figure 73b). Ces dernières sont définies par les atomes O1–O3–N2 d'une part et O2–N1–N4 d'autre part et sont parallèles (angle dièdre de 1,26(10) °). L'atome d'azote central d'un des ligands joue donc le rôle de coiffe. Les distances U–N, relativement éparées (2,53(6) Å en moyenne), restent semblables à celles mesurées sur les quelques structures de complexes de l' U^{V} stabilisés par des ligands β -diiminates (2,478–2,537 Å, 2,512(7) Å en moyenne).⁷⁶ Les distances U–O_{Ar} sont particulièrement différentes mais appartiennent à la gamme de valeurs attendues (2,070–2,383 Å, 2,179(9) Å).⁷⁷ Leur disparité sera discutée ci-dessous conjointement avec celle dans **13**.

Les tentatives de cristallisation du composé **13** ont permis d'isoler des cristaux qui ont révélé une structure dimérique centrosymétrique. Les deux unités sont reliées par trois cations potassium (K1, K1ⁱ et K2), qui interagissent avec l'oxygène terminal O1, ce qui provoque un allongement de la liaison U–O1 (1,9454(18) Å), plus grande que celles des trois autres complexes cités ci-dessus (1,88(3) Å en moyenne). L'ion uranium(IV) ne possède plus le même type de polyèdre de coordination que dans les complexes précédents. En effet, l'un des ligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$ (O2, N1, N2) est κ^3 coordonné tandis que l'autre (O3, N3, N4) est lié au centre métallique selon un mode κ^2 -(O,N), la charge du squelette β -diiminate étant portée seulement par les trois atomes N3–C46–C47 à cause d'une interaction de type π avec l'autre potassium (K3). La distance de la liaison C=N restante est ainsi caractéristique d'une liaison double (1,288(3) Å). L'ion uranium est donc ici inscrit dans un octaèdre déformé. Les distances U–N (2,49(3) Å en moyenne) sont semblables à celles du produit de départ **9**.

L'obtention d'une structure monomérique permettrait de comparer directement les structures de **11**, **12** et **13**. Le complexe dianionique **13** étant lui aussi extrêmement soluble dans de nombreux solvants, un solvant coordonnant chélatant, le TMEDA, a été utilisé pour tenter de piéger les cations potassium. Malheureusement, une structure dimérique semblable à celle décrite précédemment a été révélée par DRX sur des monocristaux obtenus par diffusion de pentane dans une solution de **13** dans le TMEDA. L'emploi d'éther-couronne permet la séparation de charge de **13**, la paire d'ions le constituant devenant très peu soluble dans les hydrocarbures. Malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu lors des différentes tentatives de cristallisation. Certains de ces essais ont même mis en lumière la forte nucléophilie du dianion **13**. Une diffusion de tétraméthylidisiloxane dans une solution de **13** mélangé à l'éther-couronne 18-C-6 dans le THF a permis d'obtenir le composé **14** [$(^t\text{BuNNO})\text{U}^{\text{IV}}\text{OSiMe}_3$][K(18-C-6)] sous la forme du solvate **14**•THF•toluène (schéma 58). Ce composé résulte de l'attaque nucléophile de l'oxo terminal de **13** sur le TMS_2O , molécule pourtant très peu électrophile. Sa structure est présentée en figure 75. Comme pour **13**, l'ion uranium(IV) est hexacoordiné, l'un des ligands (O2–N1–N2) étant κ^3 -coordonné tandis que l'autre est chélate selon un mode κ^2 -(O,N). Le dernier atome d'azote N4, sorti de la sphère de coordination de l'uranium, est inscrit dans le squelette NacNac sous forme d'une imine

neutre, comme le montre la distance N4–C51 de 1,295(8) Å typique d'une liaison imine. L'uranium est au centre d'un prisme triangulaire déformé, défini par les faces N1-N2-O3 et O1-O2-N3, formant un angle dièdre de 17,20(16) °. La distance U–O1 de 2,126(4) Å est typique d'une interaction entre un uranium(IV) et un ligand silanolate (2,011-2,173 Å, 2,091(13) Å en moyenne).⁷⁸

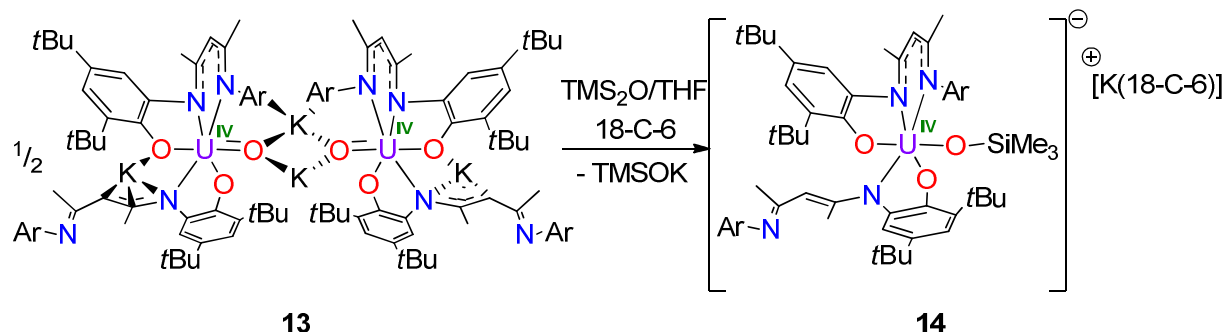


schéma 58 : Isolement de cristaux de **14**·THF·toluène par attaque nucléophile de **13** sur le TMS₂O

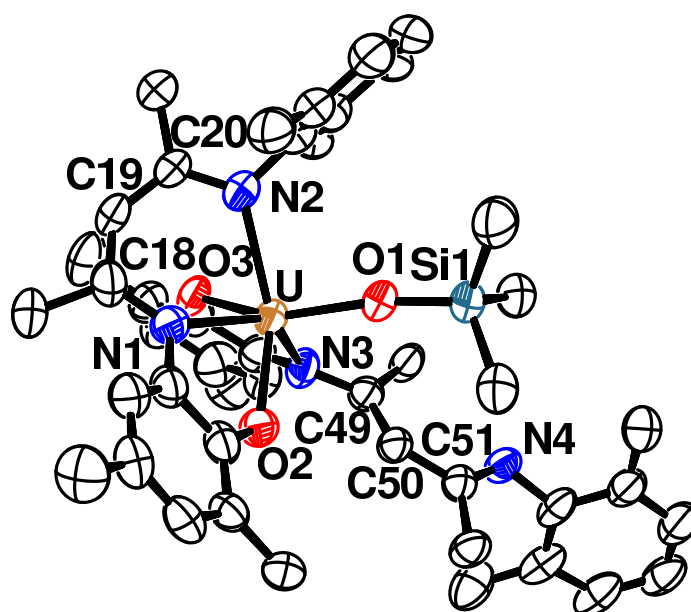
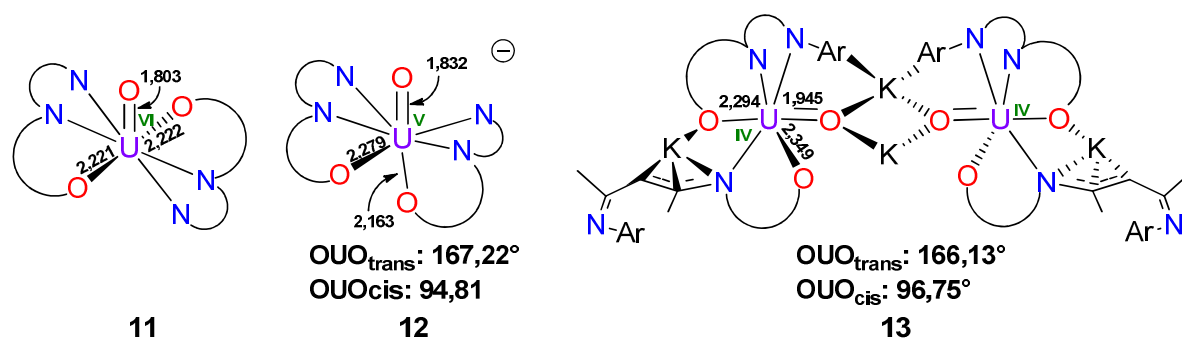


figure 75 : Vue ORTEP de **14**; le contre-ion K(18-C-6)(C₇H₈), la molécule de THF, les atomes d'hydrogène et les groupements méthyles des substituants *i*Pr et *t*Bu ont été omis; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : U–O1 2,126(4), U–O2 2,230(4), U–O3 2,200(4), U–N1 2,463(5), U–N2 2,491(6), U–N3 2,443(5), O1–Si 1,635(5), N1–C18 1,364(9), N2–C20 1,329(8), N3–C49 1,367(8), N4–C51 1,295(8), C18–C19 1,391(11), C19–C20 1,391(10), C49–C50 1,357(8), C47–C48 1,460(8), O1–U–O2 95,44(17), O1–U–O3 145,62(18), O2–U–O3 113,69(17).

L'allongement de la liaison U–O1 dans **14** par rapport à celle mesurée dans **13** (1,9454(18) Å) témoigne d'une liaison de type σ entre l'ion uranium(IV) et l'oxygène O1, similaire à celles que développe le métal avec les oxygènes phénoliques. La nature de la liaison entre l'uranium et l'oxygène terminal a un effet très net sur la géométrie adoptée autour du métal. Dans **14**, les liaisons entre l'atome d'uranium et les oxygènes phénoliques

sont similaires (2,22(2) Å en moyenne). A l'inverse, dans le dianion **13**, ces deux atomes d'oxygène sont liés différemment à l'uranium(IV), traduisant la non-équivalence des ligands (schéma 59). L'un des atomes d'oxygène est positionné en *trans* de l'oxygène terminal (angle O-U-O_{trans} de 166,13(7) °) tandis que l'autre est en *cis* (96,75(7) °), la liaison U-O_{trans} étant sensiblement plus courte que la liaison U-O_{cis} (2,2939(18) vs 2,3493(18) Å). Ces différences pourraient être de nature purement stérique, la géométrie non symétrique de **13** étant contrainte par la structure dimérique imposée par la coordination aux ions potassium. Toutefois, la réaction du complexe monoanionique **12** en présence d'excès d'éther-couronne 18-C-6 avec un équivalent de graphite de potassium fournit instantanément le complexe **13'**, dont on a cherché à savoir si l'éther-couronne a piégé zéro, un ou deux potassiums, l'unité dimérique de **13** étant particulièrement stable. **13'** a une signature RMN légèrement différente de **13**, signe qu'au moins un cation K⁺ a été piégé, argument conforté par l'instantanéité de la réaction de formation de **13'**, alors qu'elle est lente sans éther-couronne pour former **13**, et par la solubilité bien plus faible de **13'** dans les hydrocarbures par rapport à **13**. Par ailleurs, la réaction d'un mélange de complexe neutre **11** et d'éther-couronne 18-C-6 avec deux équivalents de graphite de potassium fournit également **13'**, preuve que les deux cations potassium ont été piégés, et non un seul des deux. **13'** est donc l'analogue monomérique de **13** dans lequel les cations potassium n'interagissent plus avec l'atome d'oxygène terminal. Une analyse RMN ¹H de **13'** montre également un doublement des pics de résonance des protons, sa signature étant voisine mais pas superposable de celle de **13**, suggérant que la différenciation entre les deux oxygènes décrits dans la structure dimérique de **13** est valable. La nature de la liaison U-O ou U=O terminale semble donc influencer celle des liaisons U-O_{Ar} des ligands : une influence *trans* inverse (ITI) est effectivement présente dans le composé **13'**. Malheureusement, la structure cristalline de **13'** n'a pas pu être obtenue. La différence des distances des liaisons U-O_{trans} et U-O_{cis} est nette pour le complexe de l'U^V **12**, dont on a décrit la structure précédemment, l'ITI étant sensible tant à l'état solide qu'en solution. Elles mesurent respectivement 2,1629(19) et 2,2795(19) Å, soit une différence très significative de plus de 0,11 Å. La géométrie de **12** est clairement distincte de celle du complexe de l'U^{VI} **11**, dans lequel les deux liaisons U-O sont équivalentes et sont placées en *cis* de la liaison oxo terminale U=O, conformation permettant de mieux s'accommoder de la répulsion inter-ligands forte dans le complexe **11**, l'ion U^{VI} étant plus petit que l'ion U^V (0,81 vs 0,84 Å). Deux facteurs semblent ainsi s'affronter pour contrôler la géométrie finale du complexe ($^{t\text{Bu}}\text{NNO}$)₂U(=O)ⁿ⁻ : d'une part l'encombrement stérique de la sphère des ligands ancillaires $^{t\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ comparativement à la taille de l'ion uranium, et d'autre part l'influence électronique de la liaison U=O terminale sur la nature des liaisons U-O, responsable de la stabilisation par influence *trans* inverse (ITI), et qui fait l'objet du prochain paragraphe.


 schéma 59 : Structure simplifiée des complexes **11**, **12** et **13**

IV.3 Complexe d'uranium monooxo terminal : influence *trans* inverse

IV.3.1 Définition

L'influence *trans* est un phénomène d'origine thermodynamique lié à l'état fondamental d'un complexe métallique, dans lequel une liaison M-L en position *trans* par rapport à celle d'un anion fortement lié au métal, par exemple M=O, est affaiblie, et donc sa distance allongée, par rapport à une autre liaison M-L en position *cis*. Ce phénomène est bien connu dans les complexes de métaux de transition,⁷⁹ et particulièrement pour ceux possédant une géométrie de type plan carré ou C_{4v}, comme dans [OsNCl₅]²⁻.^{80,81} Le comportement opposé est observé pour les complexes d'actinides de début de série, dans lesquels la liaison M-L_{trans} est plus courte que celle M-L_{cis}, d'où la dénomination influence *trans* inverse (ITI). Les premiers complexes d'actinides exprimant une ITI, [PPh₄][UCl₅O]^{65,82,83} et [NEt₄][PaCl₅O],⁸⁴ ont été caractérisés il y a plus de 40 ans (figure 76). Le raccourcissement de la liaison M-L_{trans} rapproche ces composés de la classe des actinyles, de formule [E=An=E]ⁿ⁺ où E est un ligand σ et π donneur (E = O, NR), groupe fonctionnel omniprésent dans la chimie de l'uranium par exemple.⁸⁵ Les liaisons U=E du groupe linéaire E=U=E étant particulièrement courtes, chacune doit vraisemblablement exercer une ITI sur l'autre, il n'est donc pas possible de quantifier l'influence d'une seule sur l'autre. Dans cette optique, les composés monooxo terminaux d'actinides sont donc très précieux : la différence des longueurs des liaisons M-L_{trans} et M-L_{cis} à l'état solide est une observable directe de l'ITI exercée par la liaison U=O. Plus précisément, elle permet de quantifier le degré de covalence d'une liaison d'un motif actinyle [E=An=E]ⁿ⁺, c'est-à-dire déterminer le rôle des orbitales de valence du métal (5f, 6p et 6d) dans cette liaison par rapport aux interactions électrostatiques entre l'ion métallique et le ligand E^{p-}. C'est pourquoi une attention particulière s'est récemment portée sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes d'actinides, principalement d'uranium, exprimant une ITI.

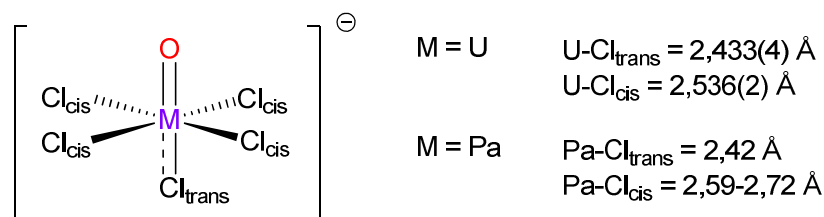


figure 76 : Anions des premiers complexes d'actinide caractérisés par DRX figurant une ITI

IV.3.2 Origines de l'influence *trans*, normale et inverse

L'absence de l'influence *trans* « normale » attendue dans les deux premiers exemples cités ci-dessus a d'abord été interprétée par une absence de covalence dans les liaisons An–L, considérées comme purement ioniques, et ceci malgré une liaison An=O exceptionnellement courte dans $[\text{PPh}_4][\text{UCl}_5\text{O}]$ (1,76(1) Å). Un modèle purement électrostatique de répulsion inter-ligands a alors été avancé pour expliquer l'ITI.⁶⁵ Dans ce modèle, l'ion chlorure en *trans* de l'oxo subit moins de répulsion électrostatique de ce dernier, d'où une distance M–Cl_{trans} plus courte que celle M–Cl_{cis}. La mise à jour tant expérimentale que théorique du rôle des orbitales de cœur 6p de l'uranium dans la liaison uranyle a permis à Denning en 1992 de proposer un modèle rationnel permettant d'expliquer l'influence *trans* tant normale qu'inverse.⁸⁶ Ce dernier considère l'ITI comme une perturbation électrostatique des électrons de cœur par la coordination d'un ligand anionique, provoquant une polarisation de ces électrons, qui peut être di- ou quadri-polaire, voire plus. Cette polarisation est principalement régie par les parités relatives des orbitales moléculaires de la liaison M–L les plus hautes occupées (HOMO) et plus basses vacantes (LUMO), c'est-à-dire par la parité de leur nombre quantique secondaire l. Si elles sont opposées (HOMO de type p et LUMO de type d), le moment est dipolaire, *i.e.* le ligand L exerce un champ électrostatique répulsif en *trans* de la liaison M–L, d'où une distance plus grande de la liaison M–L'_{trans} que M–L'_{cis} pour les métaux d. Ce modèle explique la conformation *cis* des complexes de métaux d dioxo, le premier oxygène imposant au second une position *cis* moins répulsive. Dans les complexes d'actinyles, la HOMO est de symétrie p et la LUMO de symétrie f, donc de même parité, induisant une polarisation de type quadripolaire par un anion oxo O²⁻ (figure 77). Le champ électrostatique du métaloxo est alors répulsif en *cis* et attractif en *trans*, d'où l'influence *trans* inverse observée.

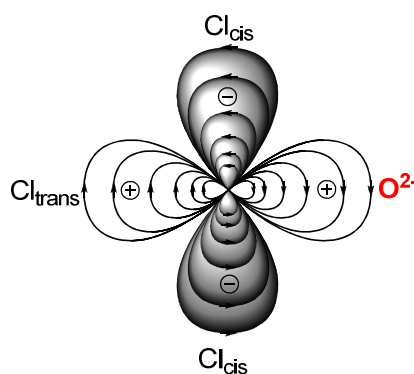


figure 77 : Polarisation quadripolaire induite par l'anion oxo O²⁻ sur le champ électrostatique de l'actinide.

Chacun des oxo de l'ion actinyl exerce par conséquent une ITI sur l'autre. Ceci est bien sûr un modèle simpliste et n'explique pas par exemple la conformation *trans* de certains complexes dioxo des métaux de transition.⁸⁷ Griffith⁸⁸ et plus récemment Bendix⁸⁷ ont suggéré que cette conformation pour des métaux de transition était stabilisée par ITI, proposition qui va à l'encontre de leurs réactivité et propriétés spectroscopiques nettement différentes, parfois opposées, de celles des complexes d'actinyles.⁸⁶ Le rôle des orbitales de « semi-cœur » 6p dans les liaisons M=O des actinyles a ainsi été proposé pour expliquer ces

différences de comportement. Dans le complexe UOCl_5^- , les orbitales 6p, relativement étendues et proches en énergie des orbitales 5f, peuvent se mélanger avec elles et former des orbitales hydrides. Celle d'origine 6p opère un transfert de charge vers celle majoritairement à caractère 5f, la première étant partiellement chargée positivement et polarisée en *trans* de la liaison $\text{U}=\text{O}$, d'où l'ITI observée. Par ailleurs, un recouvrement efficace entre les orbitales 6p de l'uranium et 2p de l'oxygène⁸⁹ permet un meilleur mélange des orbitales 5f du métal et p du ligand X en *trans*, donc une stabilisation par ITI plus grande, comme l'ont suggéré des calculs DFT^{90,91} et des analyses par spectroscopie XAS au seuil K de l'élément chlore.⁹² En d'autres termes, le degré de covalence de la liaison $\text{M}=\text{O}$ a un effet direct sur la stabilisation par ITI, covalence d'origine orbitalaire voire également énergétique, les orbitales 6p de l'uranium et 2p de l'oxygène étant proches en énergie. Les phénomènes sous-jacents à la stabilisation par ITI sont ainsi probablement de natures électrostatique et covalente. La stabilisation totale thermodynamique de l'ITI a été estimée comme étant supérieure à 1 kcal.mol⁻¹ par considération des forces stabilisantes inhérentes à l'ordonnance de l'état cristallin.⁹³ Elle est ainsi de l'ordre de la pression stérique que peut induire un système de ligands bien adaptés.

C'est notamment le cas pour les complexes de formules $[({}^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}(=\text{O})]^{n+}$ ($n = 0, 1$) développés par Meyer.⁶⁸ En effet, le complexe de l' U^{V} , qui ne présente pas d'ITI, a été oxydé en U^{VI} par action de l'argent(I), le composé ainsi formé présentant une stabilisation par ITI (schéma 60). Cette stabilisation a été évaluée à 6,3 kcal.mol⁻¹, différence entre les énergies des isomères équatorial (C_1 , avec ITI) et axiaux (C_3 , avec pression stérique optimisée). Les calculs d'énergie de ces deux isomères pour le produit de départ de l' U^{V} ont confirmé la stabilité du composé axial sans ITI (5,1 kcal/mol). Cette différence de plus de 10 kcal/mol en passant de l' U^{VI} à l' U^{V} se traduit par une extinction totale de la stabilisation par ITI dans le conformère de symétrie C_1 pour le composé de l' U^{V} , confirmée par calculs DFT par les auteurs ($\text{U}-\text{O}_{\text{trans}}$: 2,111 Å, $\text{U}-\text{O}_{\text{cis1}}$: 2,111 Å, $\text{U}-\text{O}_{\text{cis2}}$: 2,168 Å). Les auteurs ont avancé la faiblesse de la covalence de la liaison $\text{U}=\text{O}$ dans le composé de l' U^{V} par rapport à celui de l' U^{VI} comme étant le facteur responsable de l'absence d'ITI. Cette proposition est en opposition directe avec les résultats expérimentaux de la série de composés $({}^{t\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}(=\text{O})^{n-}$ **11**, **12** et **13**. En effet, le complexe de l' U^{VI} **11** présente une symétrie C_2 , dans lequel l'ITI n'est pas observée, alors que les complexes de l' U^{V} et même de l' U^{IV} , dans lesquels les liaisons $\text{U}=\text{O}$ terminales sont pourtant plus longues que celle de l' U^{VI} **11**, présentent une structure dans laquelle une ITI est observable.

Nous avons donc menés des calculs DFT afin de mieux comprendre comment l'ajustement des paramètres électroniques et stériques des complexes $({}^{t\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}(=\text{O})^{n-}$ permet de favoriser ou non une géométrie sur laquelle une ITI est observable. Les résultats préliminaires sont présentés ci-après.

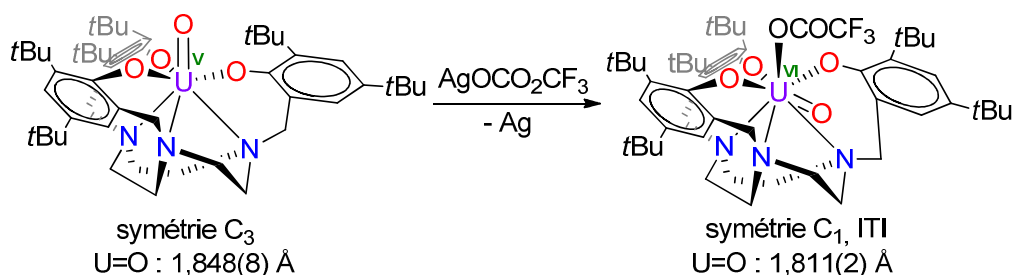


schéma 60 : Synthèse du complexe $((tBuArO)_3tacn)U^{VI}(=O)(OCOCF_3)$ à partir de $((tBuArO)_3tacn)U^V(=O)$

IV.4 Calculs DFT

IV.4.1 Cadre de l'étude et notations

Comme invoqué par Meyer *et al.* dans les complexes $[(tBuArO)_3tacn)U(=O)]^{n+}$ et les analogues imido $U=NR$,^{68,94} la multiplicité de la liaison $U=L$ terminale est essentielle à l'observation d'une ITI. Des calculs préliminaires réalisés sur un modèle de **11** (vide infra), confirment que les complexes **11-13** possèdent les caractéristiques classiques d'une liaison $U\equiv O$ terminale. L'analyse NBO révèle en effet que l'ion uranium(VI) est engagé dans une liaison triple avec l'atome d'oxygène terminal, caractérisée par une liaison σ et deux liaisons π (figure 78). L'influence *trans* inverse dans les complexes **11-13** est discutée ci-après, sur la base de données théoriques, structurales et énergétiques. Les calculs permettant de décrire en détail les effets électroniques de la liaison $U\equiv O$ sur le ligand localisé en *trans* de la fonction oxo sont en cours d'étude.

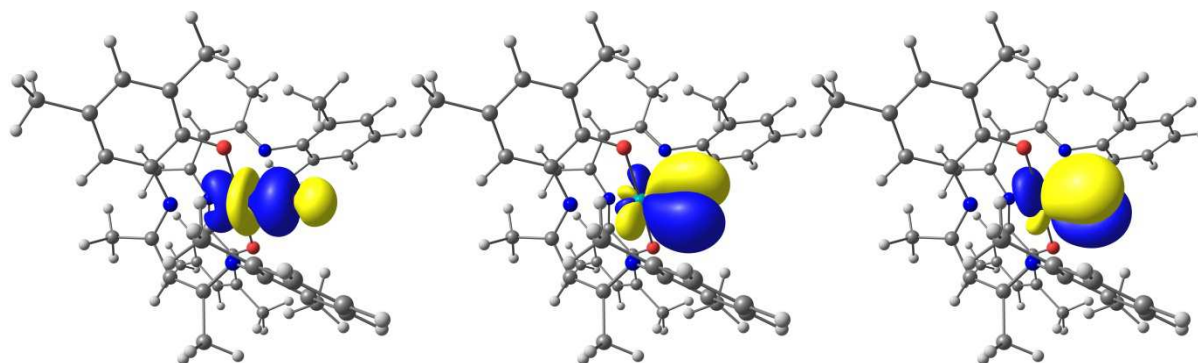


figure 78 : Tracés des NBOs illustrant la liaison $U-O_{term}$ de type σ et celles de type π

La structure cristallographique du complexe dianionique d'uranium(IV) **13** a été obtenue uniquement sous la forme d'un dimère dans lequel les cations potassium interagissent avec les fonctions uranium-oxo. Cette interaction modifie naturellement l'interaction $U=O_{term}$ et donc l'ITI dans ce complexe, par l'influence électrostatique du cation alcalin. En l'absence d'une structure monomérique dans laquelle les contre-cations seraient piégés et/ou sans interaction avec l'oxygène terminal, seuls les calculs DFT pour les complexes de l' U^{VI} **11** et de l' U^V **12** seront discutés dans la suite du paragraphe.

Nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur l'influence de la fonctionnelle utilisée dans la modélisation du composé $[(tBuNNO)_2UO]^{n-}$ ($n = 0, 1$). Les effets relativistes ont été pris en compte par le potentiel de cœur relativiste développé par le groupe de Stuttgart

(RECP Stuttgart RSC 1997) qui décrit les 60 électrons de cœur de l'uranium. Des études théoriques ont montré que les fonctionnelles hybrides, telles que B3LYP ou PBE0 étaient les plus adaptées pour sonder la liaison U=O dans les composés monooxo terminaux d'uranium. Les fonctionnelles de type GGA ou meta-GGA, comme la fonctionnelle de Truhlar M06-2X, ont tendance dans ces études à minimiser l'ITI, mesurable par une distance de liaison U–L_{trans} plus longue que celles calculées avec des fonctionnelles hybrides.

Par souci d'efficacité de temps de calcul, les structures de **11** et **12** ont été simplifiées en remplaçant les groupements *t*Bu et *i*Pr par des méthyles. Les géométries optimisées de ces structures simplifiées seront notées **11**_{Me} et **12**_{Me}. Toutefois l'observation d'une ITI dans **12** et son absence dans **11** dévoile une compétition entre la minimisation de la répulsion inter-ligands et la stabilisation par ITI dans cette famille de composés. Par conséquent, l'influence de la simplification par des méthyles dans les complexes $[(t\text{BuNNO})_2\text{UO}]^{n-}$ sera évaluée en comparant l'énergie de ces structures à celle des systèmes réels, notés **11**_{Tot} et **12**_{Tot}. L'évaluation du rapport de forces entre la stabilisation par ITI et la minimisation de la répulsion inter-ligands a été effectuée en optimisant la géométrie de chaque composé dans les symétries C₁ (ITI) et C₂ (sans ITI), pour donner les structures ^{C₂}**11**_R et ^{C₁}**11**_R (R = Me, Tot) (figure 79), et ^{C₂}**12**_R et ^{C₁}**12**_R. Les calculs ont été menés au niveau B3LYP ou M06-2X pour comparer l'influence de la fonctionnelle utilisée.

Seule l'optimisation de la structure de ^{C₂}**11**_{Me} a fait l'objet d'un calcul de fréquences complet, qui a permis de vérifier que chaque fréquence de vibration de liaisons est positive, en accord avec une conformation placée dans un minimum d'énergie. Les calculs de fréquence en symétrie C₁ ou avec un ion uranium(V) (^{C₁}**12**_R) exigent des temps de calculs trop importants, du fait du grand nombre de degrés de libertés et de la multiplicité de spin et seule la géométrie de ces complexes a été optimisée.

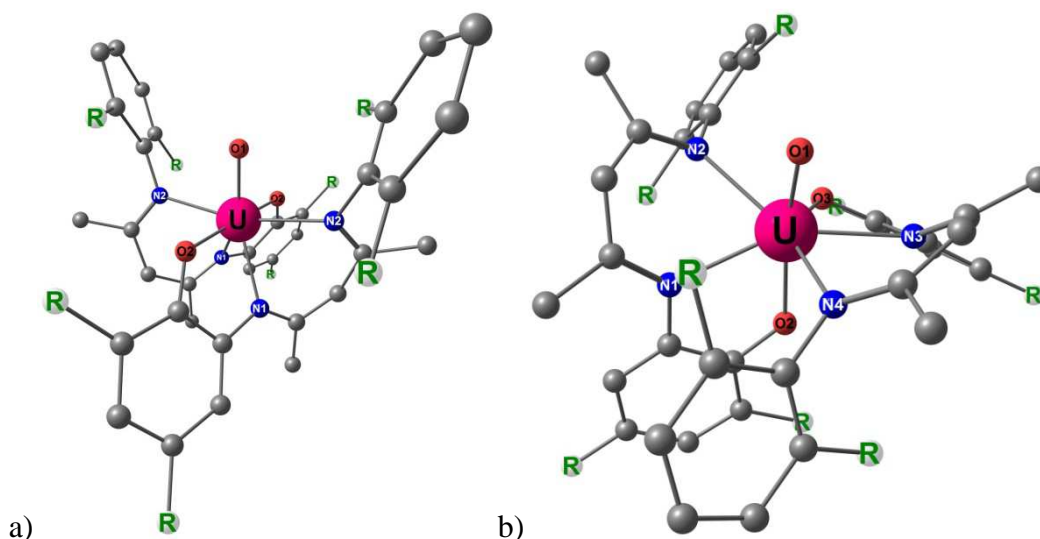


figure 79 : a) Géométrie des complexes ^{C₂}**11**_R et ^{C₂}**12**_R b) Géométrie des complexes ^{C₁}**11**_R et ^{C₁}**12**_R

IV.4.2 Corrélations des géométries optimisées avec les structures à l'état solide de **11** et **12**

Les structures de **11** (symétrie C2) et **12** (symétrie C1) déterminées par DRX servent de points de référence pour évaluer l'effet de la simplification R = Me dans les modèles. Les distances des liaisons U=O, U-O_{Ar} et U-N calculées avec B3LYP (entrées 2 et 4) et M06-2X (entrées 3 et 5) sont indiquées dans le tableau 3 pour le composé $^{\text{C}2}\mathbf{11}_{\text{R}}$ (U^{VI}) et le tableau 4 pour l'anion du composé $^{\text{C}1}\mathbf{12}_{\text{R}}$ (U^{V}), et comparées à celles mesurées sur la structure analysée par DRX (entrée 1).

Globalement, les calculs effectués en phase gaz avec les deux fonctionnelles décrivent correctement la structure obtenue à l'état solide par DRX pour les deux composés **11** et **12**, avec des écarts sur les distances de liaison ne dépassant pas 6 %. Ils sont donc adaptés pour l'étude énergétique des différentes structures optimisées présentées dans le paragraphe suivant. Par ailleurs, les résultats obtenus avec la simplification R = Me sont acceptables par rapport aux valeurs attendues, même si une modélisation de l'ensemble des atomes améliore notablement la superposition des distances de liaisons calculées à celles mesurées à l'état solide. De ce point de vue, les deux fonctionnelles ont des comportements complémentaires. Les calculs au niveau B3LYP fournissent une excellente description de l'ion uranium et de son environnement proche, visible par des distances U=O, U-O_{Ar} très proches de celles de l'état solide, tandis que l'environnement le plus éloigné, décrit par les distances U-N, est moins fidèlement retranscrit (écart de 6% maximum). L'inverse est observé avec M06-2X, avec laquelle les distances U=O_{term} et U-O_{Ar} sont sensiblement plus *faibles* que la valeur attendue ($^{\text{C}1}\mathbf{12}_{\text{Me}}$: 1,806 Å, $^{\text{C}1}\mathbf{12}_{\text{Tot}}$: 1,809 Å, **12**(DRX) : 1,832 Å), alors que les distances U-N correspondent très bien à celles mesurées à l'état solide. Cette observation, qui équivaut à une surestimation de l'ITI, est inattendue pour une fonctionnelle meta-GGA et est à l'opposé des remarques exposées par Shamov *et al.* sur des systèmes pentafluorure d'oxouranium UOF_5^{n-} .⁹⁵

Entrée	niveau	d(U=O _{term})	d(U-O _{Ar})	d(U-N ₁)	d(U-N ₂)
1	DRX	1,805	2,218	2,321	2,460
2	B3LYP méthyl	1,809	2,195	2,405	2,476
3	M06-2X méthyl	1,781	2,174	2,377	2,388
4	B3LYP total	1,807	2,219	2,358	2,548
5	M06-2X total	1,779	2,190	2,318	2,445

tableau 3 : Distances des liaisons U=O, U-O et U-N (en Å) du complexe de l' U^{VI} **11** mesurées par DRX (entrée 1) et celles des géométries optimisées de $^{\text{C}2}\mathbf{11}_{\text{R}}$ calculées par DFT selon différents niveaux de calculs et simplifications

Entrée	niveau	d(U=O _{term})	d(U-O _{trans})	d(U-O _{cis})	d(U-N ₁)	d(U-N ₃)	d(U-N ₂)	d(U-N ₄)
1	DRX	1,832	2,163	2,279	2,475	2,469	2,568	2,598
2	B3LYP méthyl	1,829	2,170	2,253	2,538	2,496	2,723	2,595
3	M06-2X méthyl	1,806	2,155	2,264	2,505	2,486	2,549	2,577
4	B3LYP total	1,825	2,176	2,271	2,542	2,470	2,783	2,702
5	M06-2X total	1,809	2,157	2,275	2,520	2,465	2,572	2,595

tableau 4 : Distances des liaisons U=O, U-O et U-N (en Å) de l'anion du complexe de l'U^{VI} **12** mesurées par DRX (entrée 1) et celles des géométries optimisées de ^C**12**_R calculées par DFT selon différents niveaux de calculs et simplifications

IV.4.3 ITI vs répulsion inter-ligands : considérations énergétiques

La structure analysée par DRX ainsi que les signatures en spectroscopie RMN du complexe de l'U^{VI} **11** ne montrent pas de stabilisation par ITI, alors que c'est manifestement le cas pour le monoanion de l'U^V **12**. Cette différence nette de comportement atteste de l'importance voisine et antagoniste de la stabilisation par ITI et de la minimisation de la pression stérique induite par les ligands *t*BuNNO²⁻. Elle peut être évaluée par calculs DFT en considérant les énergies des conformations optimisées avec ITI (symétrie C₁) et sans (symétrie C₂). Les différences d'énergie entre les géométries optimisées pour ^C**11**_R (gauche) et ^C**12**_R (droite) sont données en figure 80.

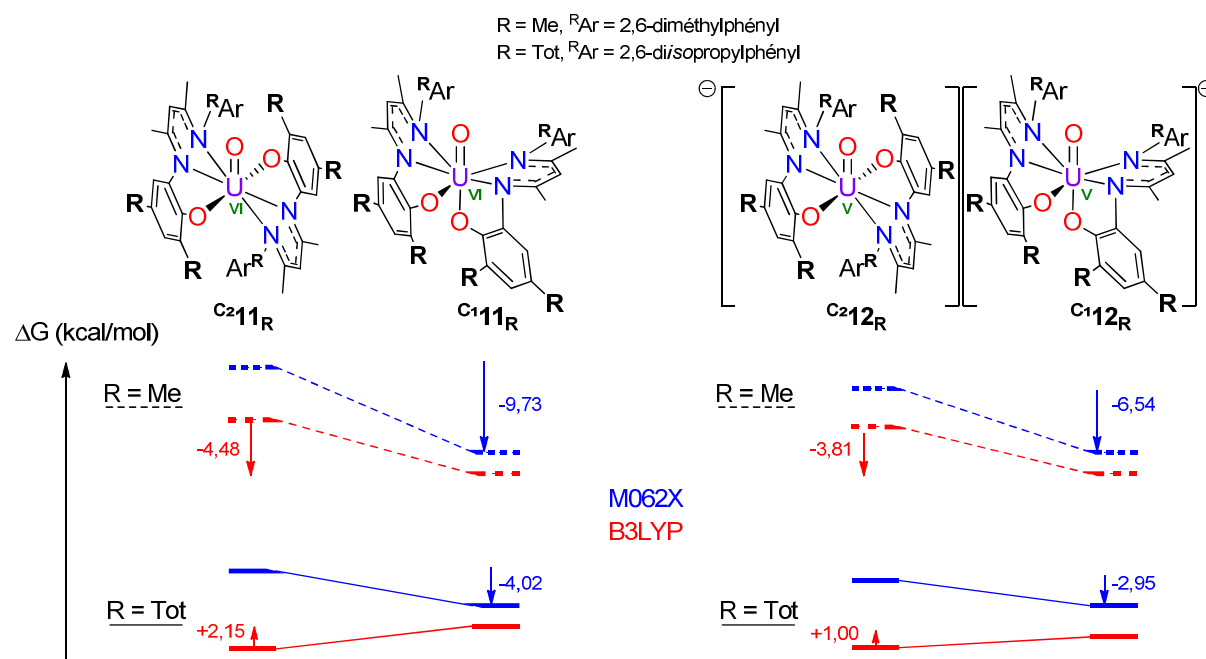


figure 80 : Différence d'énergie libre entre les conformations optimisées ^C**211**_R et ^C**112**_R en fonction de la fonctionnelle utilisée (B3LYP ou M06-2X) et de la simplification employée (R = Me en pointillés, R = Tot en traits pleins)

Les calculs DFT indiquent tout d'abord que les différents isomères de symétrie C₁ ou C₂ sont proches en énergie, dans une fenêtre de 10 kcal.mol⁻¹, à la fois pour **11**_R et **12**_R. Le modèle ^C**12**_{Me}, caractérisé par une ITI, est 3.81 kcal.mol⁻¹ plus stable que l'isomère symétrique ^C**212**_{Me}, en accord avec les observations expérimentales. Cette différence d'énergie atteint 6.54 kcal.mol⁻¹ avec la fonctionnelle M06-2X qui semble bien surestimer l'ITI par

rapport à B3LYP. La suppression de l'électron $5f$ célibataire dans ce système modèle conduit à une légère stabilisation de l'isomère C_1 et l'écart d'énergie entre ${}^{C_1}\mathbf{11}_{\text{Me}}$ et ${}^{C_2}\mathbf{11}_{\text{Me}}$ atteint $4.48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($9.73 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec M06-2X). Cette évolution résulte d'une ITI plus forte dans le complexe d'uranium(VI), comme indiqué dans les paramètres structuraux décrivant les liaisons $\text{U}-\text{O}_{\text{Ar}}$ en conformation C_1 . En effet la liaison $\text{U}-\text{O}_{\text{trans}}$ de ${}^{C_1}\mathbf{11}_{\text{Me}}$ (U^{VI}) est plus courte de $0,10 \text{ \AA}$ que la liaison $\text{U}-\text{O}_{\text{cis}}$, la différence étant de $0,08 \text{ \AA}$ pour ${}^{C_1}\mathbf{12}_{\text{Me}}$ (U^{V}), la baisse légère de l'ITI en passant de l' U^{VI} à l' U^{V} pouvant être corrélée à l'augmentation de la distance de la liaison $\text{U}\equiv\text{O}$ terminale ($+0,03 \text{ \AA}$) et donc d'une diminution des effets électroniques qu'elle génère sur le ligand placé en *trans*. Pourtant, ce résultat ne reproduit pas les données expérimentales qui indiquent que **11** adopte une géométrie C_1 à la fois à l'état solide et en solution. Le modèle $\text{R} = \text{Me}$ se révèle ainsi simpliste. Il est probable que la répulsion électrostatique entre les ligands NNO^{2-} joue un rôle important dans l'inter-conversion des isomères C_1 et C_2 dans les complexes de l'uranium, et suive une tendance opposée à l'ITI en fonction du nombre d'électrons $5f$. En effet, alors que la force de l'ITI augmente avec l'oxydation, la contraction des distances $\text{U}-\text{O}$ et $\text{U}-\text{N}$ dans l'uranium(VI) doit amplifier la répulsion inter-ligands.

La prise en compte des groupements t^{Bu} et i^{Pr} ($\text{R} = \text{Tot}$) et de la gêne stérique qu'ils provoquent dans ${}^{C_1}\mathbf{11}_{\text{Tot}}$ et ${}^{C_1}\mathbf{12}_{\text{Tot}}$ diminue significativement le rapport de force entre stabilisation par ITI et minimisation de la répulsion stérique, qui devient de l'ordre de 5 kcal.mol^{-1} . En effet, l'écart d'énergie entre les conformations C_2 et C_1 diminue de moitié avec M06-2X, et va même jusqu'à s'inverser avec B3LYP. La structure optimisée ${}^{C_2}\mathbf{11}_{\text{Tot}}$ est ainsi plus stable que celle qui présente une ITI de $2,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$, cette fois-ci en accord avec le comportement de **11** à l'état solide et en solution. Toutefois, la conformation sans ITI observée est également la plus stable pour le complexe de l' U^{V} dans ${}^{C_2}\mathbf{12}_{\text{Tot}}$, même si la différence entre les deux symétries ($+1,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en faveur de C_2) est trop faible pour en tirer une conclusion pertinente par rapport à l'imprécision de la méthode de calcul. Ces résultats démontrent ainsi l'importance de la prise en compte de l'ensemble du système réel pour évaluer correctement la compétition entre la stabilisation par ITI et la minimisation de la répulsion stérique.

IV.4.4 Evaluation énergétique de la répulsion inter-ligands et de la stabilisation par ITI

L'énergie de stabilisation par ITI et la minimisation de la répulsion stérique évolue sur le même ordre de grandeur. Ainsi, il est possible d'évaluer l'énergie associée à l'ITI en calculant la répulsion inter-ligands dans le squelette $(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}^{n+}$ des géométries optimisées ${}^{C_1}\mathbf{11}_{\text{Tot}}$ ($n = 2$) et ${}^{C_1}\mathbf{12}_{\text{Tot}}$ ($n = 1$), pour lesquelles l'absence de fonction oxo supprime la stabilisation par ITI. Les résultats sont regroupés en figure 81. Comme attendu, la répulsion inter-ligands diminue en passant de l' U^{VI} à l' U^{V} , la conformation C_2 plus relaxée stériquement étant plus stable de $13,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que la conformation C_1 pour le squelette $[(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}^{\text{VI}}]^{2+}$. Cette différence est réduite pour l'uranium(V) $[(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}^{\text{V}}]^{+}$ ($11,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La stabilisation par ITI observée dans la structure de **12** et absente dans **11** permet ainsi de l'évaluer par différence à hauteur de 10 à 15 kcal.mol^{-1} .

A partir de la description des distances $\text{U}-\text{OAr}$ des conformations ${}^{C_1}\mathbf{11}_{\text{Me}}$ et ${}^{C_1}\mathbf{12}_{\text{Me}}$, nous avons montré que cette valeur de 10 – 15 kcal.mol^{-1} évolue à la baisse très légèrement en

passant de U^{VI} à U^{V} . Cette observation reste étonnante à la lumière des constatations observées par Meyer sur les complexes de U^{VI} et de U^{V} $[((t^{\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}(=\text{O})]^{n+}$ ($n = 0, 1$), qui avait conclu à une baisse de $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la stabilisation par ITI lors de la réduction, équivalente à son extinction.⁶⁸ La participation selon le degré d'oxydation du métal des effets électroniques de la liaison $\text{U}=\text{O}$ terminale dans celles des ligands en *trans*, encore mal connue, fait ainsi l'objet de nos efforts actuels pour proposer une rationalisation globale de ces observations.

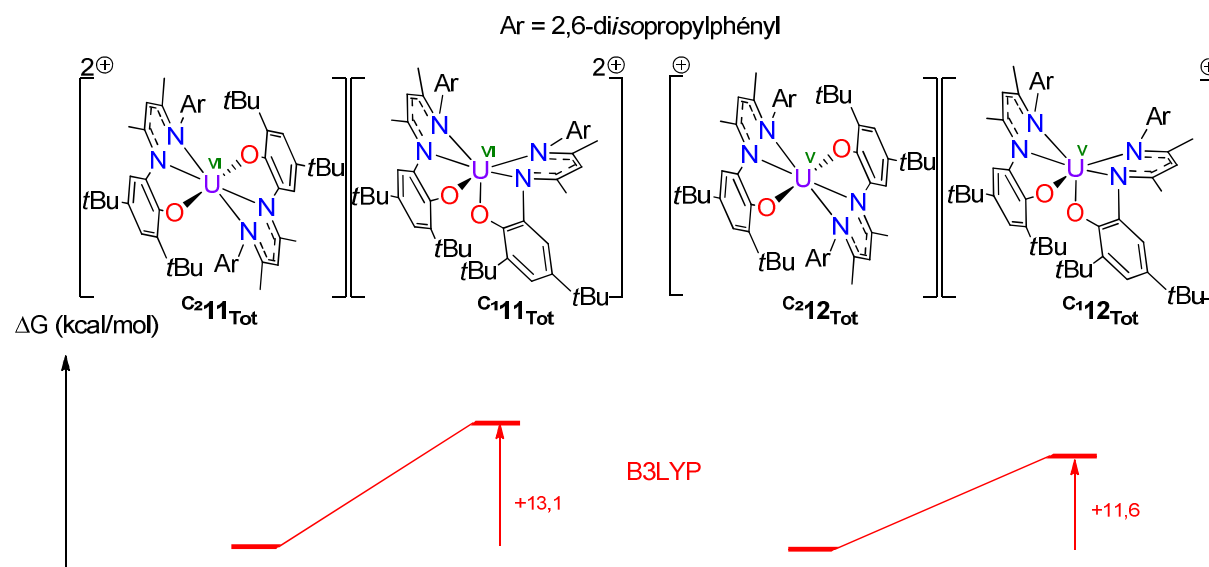


figure 81 : Evolution énergétique des squelettes $(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{U}^{n+}$ des composés $\text{C}^{\text{Ce}}\mathbf{11}_{\text{Tot}}$ ($n = 2$) et $\text{C}^{\text{Ce}}\mathbf{12}_{\text{Tot}}$ ($n = 1$)

V Conclusion et perspectives

Parmi tous les complexes de lanthanides et d'actinides structurés autour des ligands $t^{\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$, la réactivité de trois d'entre eux a reçu une attention particulière. D'une part le complexe du Ce^{III} $(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$ a montré des propriétés réductrices intéressantes. La richesse électronique des ligands $t^{\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$ est en effet particulièrement adaptée pour abaisser suffisamment le potentiel d'oxydation du couple cérium(III/IV) pour pouvoir considérer le complexe de Ce^{III} comme un réducteur alternatif au samarium divalent, bien que moins puissant que ce dernier. Cette stratégie a été récemment développée par Schelter avec des ligands phénolates polydentates, mettant en évidence la réorganisation nécessaire de la sphère de coordination de l'ion métallique pour permettre ce transfert monoélectronique,^{26,29} critère rempli par les ligands $t^{\text{Bu}}\text{NNO}^{2-}$. En effet le complexe de Ce^{IV} , comme attendu isomorphe à tous les autres complexes de métal tétravalent $(t^{\text{Bu}}\text{NNO})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{U}$), possède une structure clairement distincte de celle du complexe de Ce^{III} . Par ailleurs, le passage de l'une à l'autre est possible par oxydation du complexe de Ce^{III} avec des oxydants relativement doux, tels que C_2Cl_6 ou I_2 , tandis que le complexe bis de Ce^{IV} généré peut être à nouveau réduit pour régénérer le composé initial. Le potentiel standard du couple cérium(III/IV) se situe ainsi dans la zone de potentiels comprise entre $-0,74$ et $+0,14 \text{ V}$ (vs Fc^+/Fc), en accord avec les quelques systèmes construits autour d'un cérium trivalent réducteur. Une étude électrochimique en milieu inerte a été initiée pour évaluer précisément ce potentiel. Toutefois, le complexe de

Ce^{III} se dégrade lorsqu'il est mis en présence des sels de fonds [*n*Bu₄N][PF₆] ou [*n*Bu₄N][BPh₄]. L'emploi de substitués plus inertes, tels que [*n*Pr₄N][B(C₆F₅)₄] sera prochainement étudié, tout comme seront analysées les propriétés optiques de ces deux complexes, notamment par spectroscopie UV-visible.

D'autre part, le caractère acide de Lewis des complexes d'actinides tétravalents ($t\text{BuNNO}$)₂M (M = Th, U) a été étudiée vis-à-vis de diverses bases de Lewis. Le squelette ($t\text{BuNNO}$)₂Th fait preuve d'une grande flexibilité et s'accommode de la plus ou moins grande gêne stérique qu'apporte la coordination d'une base de Lewis. Ainsi, la coordination d'ion nitrite, κ^2 -coordonné et petit, permet de stabiliser une symétrie C₂ dans laquelle une gêne stérique entre les groupements aromatiques, *t*Bu et *i*Pr reste moyenne, bien que supérieure à celle du composé de départ. Une base plus volumineuse, telle que l'oxyde de pyridine ou l'azoture de sodium coiffé par l'éther-couronne 18-C-6 implique à l'état solide une ouverture plus importante du site de coordination vacant du squelette ($t\text{BuNNO}$)₂Th, malgré une contrainte stérique inter-ligands plus forte. Ces résultats sont cohérents avec le comportement de ces adduits en solution, la signature d'un ou deux ligands par spectroscopie RMN étant une sonde directe d'une symétrie C₁ ou C₂. En outre, les ligands $t\text{BuNNO}^{2-}$ expriment une activité rédox dans certaines conditions particulières. L'action d'un oxydant capable uniquement d'accepter des électrons conduit à la seule dégradation du complexe de Th^{IV}. En revanche, l'oxydation par de l'uranyle hexavalent a permis la synthèse d'un composé polyoxopolymétallate U₄Th₂O₈⁸⁺ unique. Sa formation implique l'oxydation du ligand en sa forme iminoquinone neutre, dont le caractère base de Lewis n'est plus assez fort pour maintenir la coordination à l'ion thorium. La formulation définitive de ce cluster nécessite toutefois des techniques de caractérisation qui lèvent le doute sur son caractère mixte Th–U, la DRX ne le permettant pas. Une analyse de type EXAFS confirmerait la présence de Th et donc la stratégie de formation du cluster, qui pourra par la suite être étendue à l'utilisation d'autres centres métalliques et/ou ligands rédox-actifs plus aisément séparables après oxydation.

La réactivité de ce complexe de Th^{IV} est intéressante à comparer à celle de l'analogue de l'U^{IV}. Malgré une activité rédox tout aussi décevante des ligands $t\text{BuNNO}^{2-}$ dans le composé de l'uranium(IV), la présence de cet ion métallique a permis de mettre en lumière une activité rédox centrée sur le métal très riche. En effet, l'addition d'un équivalent d'oxyde de pyridine, agent oxydant biélectronique, permet de transférer un ion oxo O²⁻ à l'uranium, la sphère de coordination du complexe *bis* étant adaptée à la stabilisation d'un complexe d'uranium(VI) présentant une seule liaison U=O terminale (**11**). Ce composé fait partie d'une famille de complexes très rares d'uranium mono oxo terminaux caractérisés par DRX. Sa réduction par le graphite de potassium permet l'obtention d'un complexe mono oxo terminal de l'uranium(V) **12**, et même de l'uranium(IV) **13**, et ce malgré la richesse électronique déjà importante apportée par les ligands. Ces synthèses sont par ailleurs réversibles par action de triflate d'argent pour régénérer le complexe de l'U^{VI} initial. Enfin, un mélange équimolaire du complexe neutre d'U^{VI} et dianionique de l'U^{IV} fournit uniquement le complexe monoanionique de l'U^V. Ce trio de complexes **11**, **12** et **13** est ainsi l'unique exemple de composés monooxo terminaux d'uranium stables à trois degrés d'oxydation accessibles. Ils représentent une cible de choix pour l'étude de la nature de cette liaison multiple en fonction

du nombre d'électrons 5f apportés de manière contrôlée et sans l'interférence d'une autre liaison multiple en *trans*, qu'on retrouve de manière omniprésente dans la chimie de l'uranium à travers les ions uranyles. L'analyse de leurs structures obtenues par DRX a également permis d'apprécier l'influence de la nature de cette liaison sur les liaisons qu'opère le centre métallique avec les autres atomes donneurs. Elle a en outre mis en évidence une influence *trans* inverse dans les complexes **12** et **13**. L'absence d'ITI dans le complexe de l'U^{VI} indique la proximité de l'énergie de stabilisation par ITI contraire à la répulsion interligands qu'implique une telle symétrie dans cette série de composés. Des calculs DFT préliminaires ont permis d'une part de quantifier ce rapport de force et d'autre part d'examiner la nature de la liaison U=O terminale, notamment par analyse NBO. Seule celle de l'uranium(VI) a pour le moment été décrite. Nos efforts se concentrent ainsi sur deux points cruciaux en vue d'une publication prochaine de ces résultats.

D'un point de vue expérimental, il nous faudra obtenir des cristaux du complexe de l'U^{IV} **13** sous forme monomérique, dans laquelle l'oxygène terminal ne subira pas l'influence du contre-cation potassium. Leur analyse par DRX permettra ainsi d'obtenir une structure qu'on pourra directement comparer à celles des analogues de l'U^V et de l'U^{VI} et dont les distances U=O, U–O_{trans} et U–O_{cis} seront des observables directes de l'ITI présente dans cette structure. Pour cela, l'éther-couronne 18-C-6 s'est révélé inefficace pour l'obtention de cristaux, la séparation de charge entre le dianion et les contre-cations potassium étant trop importante pour permettre la cristallisation par diffusion d'un non-solvant dans une solution de **13**. D'autres macrocycles seront à l'avenir testés, tels que les cryptands, mais le même problème risque de survenir. Un changement de contre-cation sera ainsi sûrement nécessaire. Dans cette optique, d'autres réducteurs alcalins ont été utilisés pour réduire le complexe de l'U^{VI} **11**. Le lithium ou le sodium métallique ne parviennent pas à le réduire (pas même jusqu'à l'U^V), l'absence de réactivité étant probablement due à l'insolubilité du réducteur dans le toluène, le lithium étant un réducteur encore plus fort que le potassium ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$, $E^0(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92 \text{ V vs ESH}$). La formation du naphthalénure de lithium ou de sodium permet de contourner ce problème, ce réactif, de pouvoir réducteur très proche de celui du métal, étant soluble dans des solvants tels que le THF. Des essais préliminaires attestent d'une réduction efficace du complexe de l'U^{VI} par le naphthalénure de lithium, une signature RMN très voisine de celle du composé de l'U^V **12** étant détectée, en plus d'une certaine dégradation du milieu réactionnel. Une optimisation du système de réduction est ainsi nécessaire. D'autres réducteurs puissants tels que des complexes de lanthanides divalents (Tm^{II}, Dy^{II}) pourront être employés en cas d'échec d'obtention de cristal du complexe de l'U^{IV} sous forme monomérique. Une étude systématique par électrochimie devra être menée pour mesurer les potentiels d'oxydation et de réduction de cette famille de composé, notamment pour cibler les réducteurs adéquats pour substituer le potassium dans la synthèse du dianion de l'U^{IV}.

D'autres techniques expérimentales pourront compléter d'une part la description de la nature de la liaison U=O et d'autre part la stabilisation par ITI dans ce tryptique de composés [^tBuNNO)₂U(=O)]ⁿ⁻. L'obtention de leur spectre infrarouge permettrait de corréler la diminution de la fréquence de vibration de la liaison U=O à son degré de covalence décroissant par ajout d'électrons f. Des mesures de magnétisme pourront nous assurer du degré d'oxydation +VI et +V des composés **11** et **12**, le premier étant diamagnétique, tandis

que le second, de configuration électronique $5f^1$, est paramagnétique. Nous devrions observer un moment magnétique plus faible d'environ $1,7 \mu_B$ que celui prévu pour un complexe de l' U^{V} ($2,5 \mu_B$ à 300 K), due à la forte covalence de la liaison $\text{U}=\text{O}$ qui affaiblit le couplage spin-orbite de l'ion uranium et par conséquent son moment magnétique effectif. Le composé dianionique de l' U^{IV} pourra éventuellement être caractérisé par des mesures sur SQUID, mais les mesures magnétiques d'un composé $5f^2$ sont généralement difficiles à interpréter. Enfin, la barrière d'énergie séparant la conformation C_1 stabilisée par ITI de celle de symétrie C_2 minimisant les répulsions inter-ligands dans les complexes de l' U^{V} et de l' U^{IV} pourra être évaluée par une analyse RMN à gradient croissant de température.

Parallèlement, les calculs DFT de cette série de composés devront être complétés par ceux concernant les différentes géométries de l'analogie de l' U^{IV} **Ci13_R** afin de dégager une tendance sur le rapport de force entre la stabilisation par ITI *vs* la minimisation de la répulsion inter-ligands sur la série à sphère de ligands constante $\text{U}^{\text{VI}}-\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{IV}}$. Il faudra par ailleurs faire varier la fonctionnelle avec une autre de type GGA pure, comme PBE, pour la comparer aux tendances étonnantes de surestimation de l'ITI par la fonctionnelle de Truhlar. Les influences des effets relativistes et du pseudo-potentiel appliqué aux électrons de cœur de l'uranium seront évaluées dans un second temps. Enfin, des calculs de type NBO sur les complexes monomériques de l' U^{V} et de l' U^{IV} permettront de mieux comprendre la nature de la liaison $\text{U}=\text{O}$ et son influence sur les autres liaisons tout au long de cette série. Ces résultats apporteront ainsi un éclairage nouveau sur la nature des interactions entre l'ion uranium d'un dérivé uranyle, motif omniprésent dans la chimie de l'uranium, et un ligand donneur.

Références

- (1) Eisenstein, O.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Perrin, L.; Protchenko, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10790–10791.
- (2) Khusniyarov, M. M.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1652–1655.
- (3) Muñoz-Muñoz, J. L.; García-Molina, M. del M.; Garcia-Molina, F.; Berna, J.; Garcia-Ruiz, P. A.; García-Moreno, M.; Rodríguez-Lopez, J. N.; Garcia-Canovas, F. J. *Mol. Catal. B Enzym.* **2013**, *91*, 17–24.
- (4) Zhang, L.; Lian, J. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *611*, 51–59.
- (5) Sun, X.; Chun, H.; Hildenbrand, K.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295–4303.
- (6) Min, K. S.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Dalton Trans.* **2003**, 1126–1132.
- (7) Bill, E.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 204–224.
- (8) Takaichi, J.; Ohkubo, K.; Sugimoto, H.; Nakano, M.; Usa, D.; Maekawa, H.; Fujieda, N.; Nishiwaki, N.; Seki, S.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2438–2444.
- (9) Takase, M. K.; Fang, M.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 167–171.
- (10) Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 814–818.
- (11) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108–6109.
- (12) Evans, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 263–283.
- (13) Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3151–3167.
- (14) Bandeira, N. A. G.; Daniel, C.; Trifonov, A.; Calhorda, M. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 4693–4700.
- (15) Fedushkin, I. L.; Maslova, O. V.; Lukoyanov, A. N.; Fukin, G. K. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 584–592.
- (16) Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- (17) Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- (18) Molander, G. A.; Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338.
- (19) Nair, V.; Deepthi, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1862–1891.
- (20) Smith, G. F.; Getz, C. A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1938**, *10*, 191–195.
- (21) Bond, A. M.; McLennan, E. A.; Stojanovic, R. S.; Thomas, F. G. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2853–2860.
- (22) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Jenson, C. H.; Rigsbee, J. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 5169–5175.
- (23) Sofen, S. R.; Cooper, S. R.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1611–1616.
- (24) Bian, Y.; Jiang, J.; Tao, Y.; Choi, M. T. M.; Li, R.; Ng, A. C. H.; Zhu, P.; Pan, N.; Sun, X.; Arnold, D. P.; Zhou, Z.-Y.; Li, H.-W.; Mak, T. C. W.; Ng, D. K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12257–12267.
- (25) Broderick, E. M.; Thuy-Boun, P. S.; Guo, N.; Vogel, C. S.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2870–2877.
- (26) Robinson, J. R.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10159–10163.
- (27) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 22 structures $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}_A(\mu_1)$ avec une moyenne de 2.229 Å pour la distance Ce–O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Sen, A.; Stecher, H. A.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 473–479; (b) Broderick, E. M.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4701–4706.
- (28) Thomson, R. K.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 790–802.
- (29) Mahoney, B. D.; Piro, N. A.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5970–5977.
- (30) Bartecki, A. *The colour of metal compounds*; Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands, 2000.
- (31) Vogler, A.; Kunkely, H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4130–4138.
- (32) Mandel, G.; Bauman, R. P.; Banks, E. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 192–193.
- (33) Blake, P. C.; Lappert, M. F.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1148–1149.
- (34) Parry, J. S.; Cloke, S. J.; Hursthouse, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6867–6871.
- (35) Ren, W.; Song, H.; Zi, G.; Walter, M. D. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5965–5973.
- (36) Ren, W.; Zi, G.; Walter, M. D. *Organometallics* **2012**, *31*, 672–679.
- (37) King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Science* **2012**, *337*, 717–720.
- (38) Pool, J. A.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 2591–2593.
- (39) Schulz, A.; Villinger, A. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 2902–2911.
- (40) Sullivan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4256–4259.
- (41) Chen, W.; Yuan, H.-M.; Wang, J.-Y.; Liu, Z.-Y.; Xu, J.-J.; Yang, M.; Chen, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9266–9267.
- (42) Thuéry, P.; Masci, B.; Takimoto, M.; Yamato, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 795–799.
- (43) Thuéry, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 800–803.
- (44) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M.; Raftery, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3170–3179.
- (45) Volkringer, C.; Henry, N.; Grandjean, S.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1275–1283.

- (46) Liu, S.-P.; Chen, M.-L.; Chang, B.-C.; Lii, K.-H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3990–3994.
- (47) Pierre Thuéry; Nierlich, M.; Souley, B.; Asfari, Z.; Vicens, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2589–2594.
- (48) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7152–7153.
- (49) Berthet, J.-C.; Siffredi, G.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2006**, 3184–3186.
- (50) Berthet, J.-C.; Siffredi, G.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2009**, 3478–3494.
- (51) Arnold, P. L.; Hollis, E.; White, F. J.; Magnani, N.; Caciuffo, R.; Love, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 887–890.
- (52) Mougel, V.; Horeglad, P.; Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8477–8480.
- (53) Th-O(DMSO) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 4 structures de type Th-OSMe₂ avec une moyenne de 1,48 Å pour la distance Th-O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Harrowfield, J. M.; Ogden, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2404–2406 ; (b) Torapava, N.; Lundberg, D.; Persson, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5273–5278.
- (54) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9696–9704.
- (55) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 12818–12823.
- (56) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4771–4775.
- (57) Lundgren, G. *Ark Kemi* **1953**, 5, 349.
- (58) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J.-F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19, 5324–5331.
- (59) Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1336–1344.
- (60) Knope, K. E.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6770–6772.
- (61) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 3415–3417.
- (62) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8173–8177.
- (63) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 13 structures de complexes de l'U^{VI} à base de ligands β-diiminate avec une distance U^{VI}-N moyenne de 2,422 Å. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Schettini, M. F.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11799–11808. (b) Schettini, M. F.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1484–1486.
- (64) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 201 structures de type U^{VI}-O_{Ar}(μ₁) avec une moyenne de 2.248 Å pour la distance U-O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Takao, K.; Ikeda, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1550–1562 ; (b) Mougel, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. Commun.* **2011**, 48, 868–870.
- (65) Wet, J. F. de; Preez, J. G. H. du *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 592–597.
- (66) Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9448–9460.
- (67) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14224–14227.
- (68) Kosog, B.; La Pierre, H. S.; Heinemann, F. W.; Liddle, S. T.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5284–5289.
- (69) Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Batista, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12622–12623.
- (70) Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9840–9841.
- (71) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12536–12546.
- (72) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Polyhedron* **2004**, 23, 2689–2694.
- (73) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, 24, 4251–4264.
- (74) Kraft, S. J.; Walensky, J.; Fanwick, P. E.; Hall, M. B.; Bart, S. C. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7620–7622.
- (75) Brown, J. L.; Fortier, S.; Lewis, R. A.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15468–15475.
- (76) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 7 structures de complexes de l'U^V à base de ligands β-diiminate avec une distance U^V-N moyenne de 2,512 Å. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7415–7423; (b) Hayton, T. W.; Wu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2005–2014.
- (77) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 19 structures de type U^V-O_{Ar}(μ₁) avec une moyenne de 2.179 Å pour la distance U-O. Voir pour des exemples représentatifs: (a) Nocton, G.; Horeglad, P.; Vetere, V.; Pécaut, J.; Dubois, L.; Maldivi, P.; Edelstein, N. M.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 495–508 ; (b) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12536–12546.
- (78) Une recherche sur la base de données de structures Cambridge a permis l'identification de 19 structures de type U^{IV}-OSi avec une moyenne de 2.09 Å pour la distance U-O. Voir pour des exemples représentatifs:

- (a) Porchia, M.; Brianese, N.; Casellato, U.; Ossola, F.; Rossetto, G.; Zanella, P.; Graziani, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 677–681 ; (b) Brown, J. L.; Mokhtarzadeh, C. C.; Lever, J. M.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5105–5112.
- (79) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*; Pearson Education: Delhi, India, 2006.
- (80) Bright, D.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 709–716.
- (81) Lyne, P. D.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1635–1643.
- (82) Bagnall, K. W.; Preez, J. G. H. du *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 820–821.
- (83) Bagnall, K. W.; Preez, J. G. H. du; Gellatly, B. J.; Holloway, J. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1963–1968.
- (84) Brown, D.; Reynolds, C. T.; Moseley, P. T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 857–859.
- (85) Zhang, Z.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6880–6886.
- (86) Denning, R. G. *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg, 1992, 215–276.
- (87) Bendix, J.; Bøgevig, A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5992–6001.
- (88) Griffith, W. P. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1969**, 211–218.
- (89) Denning, R. G. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4125–4143.
- (90) O’Grady, E.; Kaltsoyannis, N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1233–1239.
- (91) Chermette, H.; Rachedi, K.; Volatron, F. *J. Mol. Struct. Theochem* **2006**, 762, 109–121.
- (92) Minasian, S. G.; Keith, J. M.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Kozimor, S. A.; Martin, R. L.; Schwarz, D. E.; Shuh, D. K.; Wagner, G. L.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E.; Yang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5586–5597.
- (93) Minasian, S. G.; Krinsky, J. L.; Arnold, J. *Chem. – Eur. J.* **2011**, 17, 12234–12245.
- (94) Lam, O. P.; Franke, S. M.; Nakai, H.; Heinemann, F. W.; Hieringer, W.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6190–6199.
- (95) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G.; Vo, T. N. *Chem. – Eur. J.* **2007**, 13, 4932–4947.

Chapitre 5

Complexes nitrito de l'uranium et du thorium

Chapitre 5 : Complexes nitrito de l'uranium et du thorium

I Introduction

I.1 Importance des oxydes d'azote dans la chimie des actinides

Les fonctions azotées et oxygénées étant des bases dures, il semble logique que les oxydes d'azote, de formule $N_xO_y^{n-}$, apparaissent comme des ligands de choix dans la chimie de coordination des éléments *f*. Parmi eux, l'ion nitrate NO_3^- est omniprésent dans la chimie des actinides et son rôle est prépondérant dans la mobilité relative des éléments lourds dans les couches géologiques.^{1,2} Il a également un rôle central dans les différentes stratégies de retraitement du combustible nucléaire usagé, ce dernier subissant de nombreux traitements à base d'acide nitrique concentré (15 mol.L⁻¹). Toutefois, la présence d'éléments hautement radioactifs, notamment de type β^- , donc émetteurs d'électrons, permet la réduction d'une faible proportion d'ion nitrate en ion nitrite NO_2^- , présent en début de retraitement à hauteur de 1 mol.L⁻¹. Les ions nitrites sont des espèces amphotères, et notamment oxydantes, libérant du monoxyde d'azote gazeux après avoir accepté un électron, propriété bien connue dans des complexes de métaux de transition tels qu'avec le fer ou le nickel.^{3,4} Ils peuvent donc interférer dans les différentes étapes du retraitement du combustible nucléaire usagé où apparaissent des éléments lourds susceptibles d'être oxydés. Comme nous l'avons vu précédemment, seuls les actinides de début de série possèdent de hauts degrés d'oxydations stables, et sont par conséquent sensibles à la chimie oxydante des ions nitrites. Une rapide présentation des trois étapes clés du processus de retraitement du combustible nucléaire usagé fera ainsi l'objet du prochain paragraphe afin de mieux cibler à quel moment et sur quels éléments particuliers ils interviennent.

I.2 Les ions nitrites dans la stratégie de retraitement du combustible nucléaire

Le combustible nucléaire usagé est un mélange de divers éléments lourds hautement radioactifs dissous dans l'acide nitrique concentré (15 M). Il est principalement composé des éléments transuraniens (Pu, Am, Cm, peu de Np) auxquels on ajoute l'uranium, des lanthanides trivalents et des produits de fission, éléments plus légers issus de la fission des radionucléides plus lourds, tels que ¹³⁵Cs ou ¹²⁹I. Leur séparation s'appuie sur les différences de leurs propriétés physico-chimiques. Par conséquent, les actinides de début de série, U et Pu principalement, sont les premiers éléments séparés dans cette stratégie globale. Le tributylphosphate (TBP), composé organique, permet de complexer sélectivement l'uranyle et le plutonyl en les piégeant dans une phase organique (figure 82).^{5,6} Cette première étape, nommée PUREX, est maintenant bien maîtrisée et appliquée dans les centres de retraitement tels que celui de La Hague. Les produits de fission sont ensuite séparés des actinides et lanthanides trivalents *via* l'emploi d'agents complexants sélectifs des métaux *f* vis-à-vis des autres éléments légers, notamment de type diamide (DIAMEX)^{7,8} ou oxyde de phosphine (TRUEX).⁹ Les actinides de fin de série et les lanthanides ayant des propriétés très proches, leur séparation est délicate et fait encore l'objet d'intenses recherches en laboratoire. On a pu voir que les actinides ont une affinité plus grande que les lanthanides pour des bases de Lewis

plus molles (au sens HSAB). Le procédé SANEX, encore expérimental, propose ainsi d'utiliser des bases polyazotées neutres, notamment de type bis-triazinyl-bipyridine, ligands qui se lient préférentiellement aux actinides trivalents plutôt qu'à leurs analogues lanthanidiques.¹⁰⁻¹²

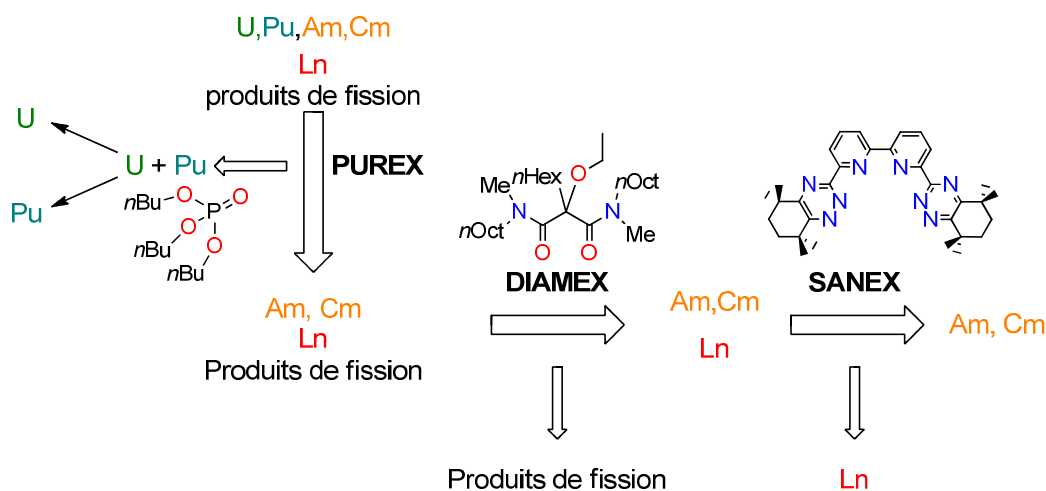


figure 82 : Processus successifs de séparation des transuraniens, des lanthanides et des produits de fission issus du combustible nucléaire utilisé

Les ions nitrites, espèces oxydantes, peuvent interférer dans la seconde étape du processus PUREX, visant à séparer l'uranium du plutonium. Tous deux réduits au degré d'oxydation +IV, une option pour les séparer repose sur la réduction sélective du Pu^{IV} en Pu^{III} , ion aux propriétés bien distinctes de celles de l' U^{IV} restant. Un réducteur externe, tel que le sulfamate de fer(II),¹³ l'hydrazine¹⁴ ou l' U^{IV} ,¹⁵ est ainsi ajouté au milieu organique. Les ions nitrites NO_2^- , rédox-actifs comme la plupart des oxydes d'azote^{1,2,5} et toujours présents dans le mélange U/Pu, peuvent alors promouvoir la réoxydation du Pu^{III} en Pu^{IV} avant la séparation $\text{U}^{\text{IV}}/\text{Pu}^{\text{III}}$.¹⁶ Une surcharge en réducteurs, comme l'hydrazine, est ainsi nécessaire pour éliminer du milieu les ions nitrites. Ce traitement certes radical ne permet pas de comprendre plus en détail les interactions qui s'opèrent entre les ions nitrites et les ions actinides. Les ions nitrites jouent également un rôle prépondérant sur la mobilité de l'uranium en milieu naturel. En effet, alors qu'un relargage d'uranium dans les eaux naturelles est rapidement immobilisé par réduction de l'uranyle en uraninite UO_2 insoluble,^{17,18} les ions nitrites permettent leur réoxydation en uranyle UO_2^{2+} , mobile dans les eaux profondes. Malgré l'importance de ces processus, les nitrites de métaux *f* en général et d'actinides en particulier n'ont encore reçu que peu d'attention.

I.2 Nitrites d'actinides : état de l'art

Tandis que les nitrates d'actinides ont fait l'objet de nombreuses études, les exemples de nitrites d'actinides caractérisés par diffraction des rayons X demeurent très rares. Pourtant, les complexes de l'uranium et du plutonium se révéleraient utiles comme support pour une meilleure compréhension de leur chimie. En fait, seuls deux complexes nitrito stabilisant des ions actinides ont été identifiés à ce jour (figure 83) :

- le complexe du Np^{V} $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{NpO}_2(\text{NO}_2)(\text{Pic})_2]$ (Pic = picolinate) décrit par l'équipe d'Andreev.¹⁹ L'ion nitrite coordonné selon le mode $\kappa^1-(\text{O})$ est apporté par le nitrite de sodium qui joue aussi le rôle de réducteur du Np^{VI} en Np^{V} .²⁰

- le complexe d'uranium $[(\text{UO}_2)_3(\text{bipy})_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{OH})_2(\text{NO}_2)][\text{NO}_3]$, dans lequel l'ion nitrite est coordonné selon le mode $\mu_2-(\text{O},\text{O}')$ entre deux unités uranyles, a été formé de manière inattendue par Huang *et al.* par sonication du complexe ne possédant que des nitrates.²¹

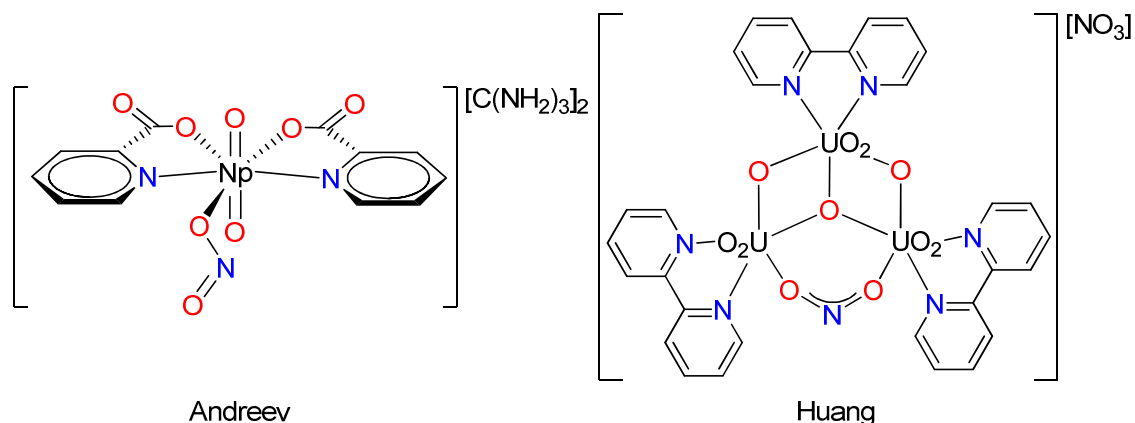


figure 83 : Complexes nitrito d'actinides connus

Très récemment, Schelter *et al.* ont décrit l'oxydation de complexes d' U^{IV} et U^{V} à l'aide de sels de nitrite en formulant l'hypothèse d'une espèce nitrito-coordinée intermédiaire.²² Ce champ quasi vierge d'investigations nous a ainsi poussés à synthétiser de manière rationnelle des complexes nitrito d'actinides. Nos premiers efforts se sont portés sur la synthèse d'espèces homoleptiques dans le but d'étudier l'interaction actinide-nitrite en dehors de l'influence de ligands ancillaires.

II Complexe homoleptique du thorium

Parce que la chimie du thorium relève quasi exclusivement de son degré d'oxydation +IV et n'est pas soumise aux réactions d'oxydo-réduction, les premières expériences ont été faites sur des réactions de métathèse de sels entre le chlorure de thorium $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ et des sels de nitrite.

II.1 Nitrite organique

L'emploi de sels inorganiques de nitrite, tels que NaNO_2 ou KNO_2 , met en lumière deux inconvénients majeurs de ces composés. D'une part, ces sels sont fortement hygroscopiques et difficiles à sécher, incompatibles avec des réactions exigeant un milieu inerte et anhydre. De l'autre, il a été constaté qu'à moins de piéger les cations alcalins par des bases de Lewis (éther-couronne, cryptand, etc.), l'obtention de cristaux assez bien ordonnés et définis pour être analysés par diffraction des rayons X est souvent hasardeuse et difficile. Les substituer par des cations organiques tels que des phosphoniums ou des ammoniums favorise généralement la cristallisation de composés formés de paires d'ions. Plusieurs sources de nitrites organiques sont disponibles, principalement des ammoniums, $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3][\text{NO}_2]$,^{23,24} $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{NO}_2]$ et $[\text{Me}_4\text{N}][\text{NO}_2]$,²⁵ ces deux derniers présentant

l'inconvénient de rendre les composés formés trop lipophiles, et un phosphonium, $[\text{PPh}_3\text{Me}][\text{NO}_2]$,²⁶ le méthyl porté par ce phosphonium étant sensible aux bases fortes. Nous avons ainsi décidé de synthétiser un nouveau nitrite de phosphonium, $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$, par métathèse de sel entre PPh_4I et AgNO_2 (schéma 61), pour être la source de nitrite organique utilisée dans la suite de ce chapitre.

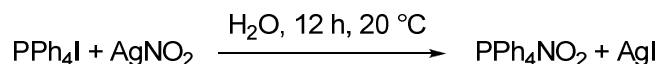


schéma 61 : Synthèse de PPh_4NO_2

II.2 Complexe homoleptique du thorium

Le précurseur de Th^{IV} $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ a été engagé dans une réaction de métathèse de sels avec 6 équivalents de PPh_4NO_2 (schéma 62, éq. 1) dans l'acétonitrile. La diffusion d'éther diéthylique dans le brut réactionnel conduit à la formation d'aiguilles jaune-pâle de $[\text{PPh}_4]_2[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]$ (**1**), analysées par diffraction des rayons X. La structure de $[\text{1}]_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ est présentée en figure 84 et associée à celle de **1**•py, déterminée par analyse de cristaux obtenus selon la même technique en utilisant la pyridine comme solvant. Le composé **1** est le premier représentant de la famille des nitrites de thorium et le premier complexe nitrite d'actinide homoleptique. Le sous-produit PPh_4Cl , lui aussi soluble dans l'acétonitrile, s'est révélé difficilement séparable du complexe nitrite de thorium. Une autre voie de synthèse a alors été envisagée (schéma 62, éq. 2), utilisant l'insolubilité du chlorure d'argent dans l'acétonitrile pour isoler **1** avec un très bon rendement (86%).

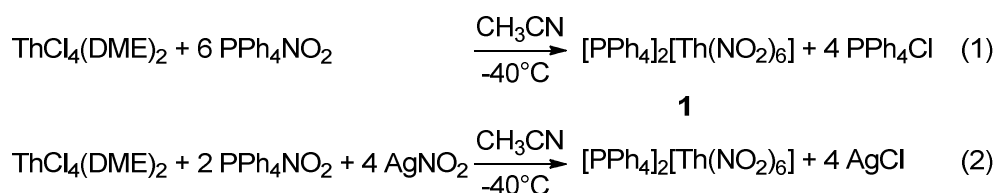


schéma 62 : Voies synthétiques utilisées pour $[\text{PPh}_4]_2[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]$ **1**

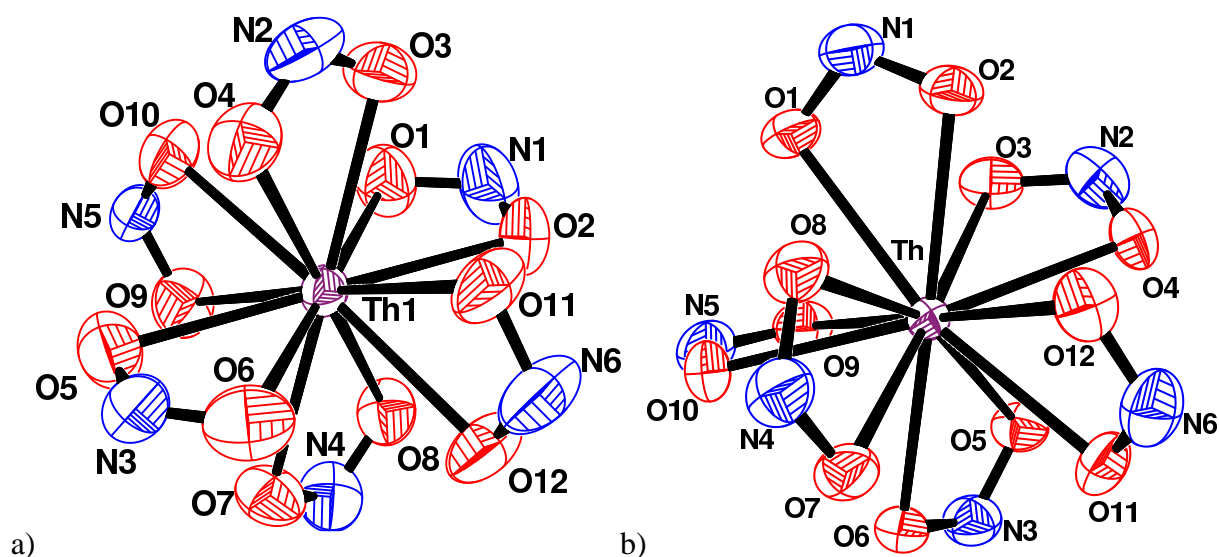


figure 84 : (a) Vue ORTEP du dianion $[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ dans $[\mathbf{1}]_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$; sélection de paramètres structuraux moyens (distances en Å et angles en °) (stéréoisomère de type I) : $\langle \text{Th}-\text{O} \rangle$ 2,570(9), $\langle \text{N}-\text{O} \rangle$ 1,25(4), $\langle \text{O}-\text{N}-\text{O} \rangle$ 114(2), $\langle \text{O}-\text{Th}-\text{O} \rangle$ 48,2(6) ; stéréoisomère type II : $\langle \text{Th}-\text{O} \rangle$ 2,572(11), $\langle \text{N}-\text{O} \rangle$ 1,24(3), $\langle \text{O}-\text{N}-\text{O} \rangle$ 115,1(10), $\langle \text{O}-\text{Th}-\text{O} \rangle$ 48,0(3); (b) vue ORTEP du dianion $[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ dans $[\mathbf{1}] \cdot \text{py}$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) (stéréoisomère de type II) : $\langle \text{Th}-\text{O} \rangle$ 2,569(13), $\langle \text{N}-\text{O} \rangle$ 1,268(5), $\langle \text{O}-\text{N}-\text{O} \rangle$ 112,2(2), $\langle \text{O}-\text{Th}-\text{O} \rangle$ 48,4(2).

Grâce à ses trois atomes de type donneur, le ligand nitrite peut adopter différents modes de coordination, les principaux d'entre eux étant illustrés en figure 85. La charge négative étant polarisée sur les oxygènes, le mode de coordination $\kappa^1-(\text{N})$, cas où le ligand est dénommé nitro et non plus nitrito, est habituellement remarqué dans des structures centrées sur des cations métalliques de type mou selon la classification HSAB, notamment parmi les métaux de transition des colonnes VIII à XI.^{4,27-29} A l'opposé, une coordination par les oxygènes est généralement observée pour les lanthanides ou les actinides, avec deux modes de coordination principaux pour ces ligands nitrito ($\kappa^1-(\text{O})$ et $\kappa^2-(\text{O}, \text{O})$), le premier présentant une dissymétrie des liaisons N–O, au contraire du deuxième.³⁰⁻³⁴

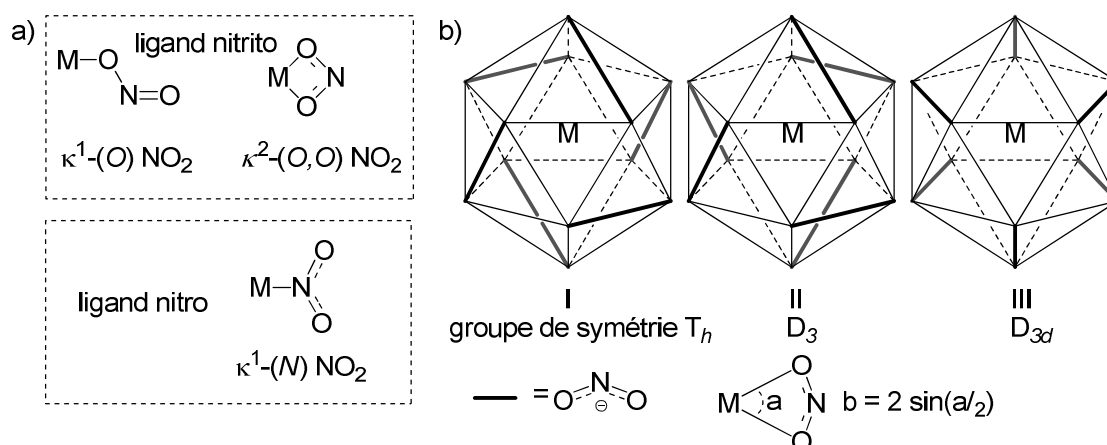


figure 85 : (a) Modes de coordination principaux du ligand nitrite; (b) Stéréoisomères de coordination dans les complexes de type $\text{M}(\text{NO}_2)_6^{n-}$

Les complexes de type $M(\text{bidentate})_6$ peuvent se présenter sous la forme de trois stéréoisomères, selon l'arrangement spatial des six ligands bidentates autour du centre métallique, chacun possédant un domaine de stabilité défini par les angles de morsure normalisés b (figure 85). Pour $b < 1$, l'isomère de type **III** est instable à cause de répulsions inter-ligands.³⁵ Le composé **1** a été cristallisé dans différents groupes d'espace selon le mode de cristallisation employé, et les isomères de type **I** et **II** ont été observés à l'état solide (figure 84). Celui de type **I**, d'une symétrie remarquablement haute (groupe T_h), observé dans de très rares architectures moléculaires à base de nitrates,³⁶⁻³⁸ a été obtenu lors de la diffusion d'éther diéthylique dans une solution de **1** dans l'acétonitrile. L'unité asymétrique de la structure incorpore un deuxième anion, de type **II**. Ce dernier type est le seul à avoir été observé par analyse de plusieurs cristaux obtenus en remplaçant l'acétonitrile par la pyridine. Dans chacune des deux structures présentées, les ligands nitrito adoptent une coordination de type $\kappa^2-(O,O)$ symétrique avec des longueurs de liaisons moyennes Th–O et N–O de 2,57(3) et 1,25(3) Å, respectivement, pour un angle de morsure de 0,82 et un angle O–N–O de 114(2) °. Pour comparaison, l'ion nitrite libre, présent dans $[\text{PPh}_3\text{Me}][\text{NO}_2]$,²⁶ montre une distance de liaison N–O plus faible (1,142(6) Å) et un angle O–N–O plus grand (124,1(7) °), suggérant un partage de la densité électronique du système π de l'ion nitrite avec le cation thorium dans **1**. On notera que l'ion nitrite dans la structure de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2] \cdot \text{EtOH}$ présente une géométrie dissymétrique (distances N–O de 1,223(4) et 1,406(4) Å et angle O–N–O de 109,3(3) °), ce qui peut être dû à la présence d'une liaison hydrogène entre le proton du solvant et l'un des oxygènes du nitrite et au désordre non résolu du nitrite dans la structure.

La structure de l'hexanitrato de thorium a été décrite dans la littérature avec divers contre-cations. Les ions nitrates adoptent eux aussi un mode de coordination de type $\kappa^2-(O,O)$, permettant la comparaison directe entre ce système et son analogue nitrito **1**.^{39,40} Ces deux complexes possèdent en fait une géométrie très proche, avec une distance moyenne Th–O identique (2,57 Å) et un angle O–N–O plus important de seulement 2 ° pour le complexe nitrito. Les ligands nitrato et nitrito sont donc probablement facilement échangeables lorsque le Th^{IV} et les actinides en général sont soumis à un milieu comportant un mélange de ces deux ions, ce qui est le cas dans le combustible nucléaire ($[\text{NO}_3]^- = 15 \text{ M}$, $[\text{NO}_2]^- = 1 \text{ M}$).

Enfin, les ions nitrito n'apparaissent que dans de rares exemples de complexes homoleptiques, systèmes pourtant intéressants pour mieux comprendre les processus de dénitrification. Ils représentent en effet des intermédiaires clés, et notamment en biologie, où ils sont considérés comme réservoir de monoxyde d'azote, puissant vasodilatateur.⁴¹ Quatre complexes homoleptiques de type nitro ont été répertoriés, liés à des métaux des groupes IX et X ($[\text{M}(\kappa^1-(N)\text{-NO}_2)_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$)^{29,42,43} et $[\text{M}(\kappa^1-(N)\text{-NO}_2)_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)^{27,28,44,45}), et quatre de type nitrito, $[\text{Fe}(\kappa^1-(O)\text{-NO}_2)_2(\kappa^2-(O,O)\text{-NO}_2)_2]^-$,⁴⁶ $[\text{M}(\kappa^2-(O,O)\text{-NO}_2)_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$)⁴⁷⁻⁴⁹ et $[\text{La}(\kappa^1-(O)\text{-NO}_2)_3]_n$.³⁴ Le composé **1** est donc le premier complexe hexanitrato homoleptique.

III Complexes d'uranium

De la même manière qu'avec le Th^{IV} , la chimie de l'uranium tétravalent vis-à-vis du nitrite organique $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ a été explorée. Comme pour ce dernier, aucune analyse par spectroscopie RMN ne permet d'obtenir des informations sur le devenir des différentes

espèces métalliques, faute de protons (hors ceux du phosphonium, non discriminants). L'obtention de cristaux bien définis pour l'analyse par diffraction des rayons X est une source d'information primordiale pour cette chimie inorganique. Toutefois, d'autres phénomènes apparaissent lorsqu'on fait réagir les ions nitrites avec l'ion uranium à divers degrés d'oxydation, tels que des changements de couleur ou l'apparition de gaz. Ils permettent de suggérer l'état d'avancement de la réaction chimique et la formule des espèces formées, parfois confirmées par analyse DRX. Un mélange dans la pyridine d'iodure d'uranium(IV) et de nitrite de tétraphénylphosphonium fournit une solution qui vire rapidement au rouge-orangé pour finalement devenir jaune, et une production importante de gaz est observée. La couleur rouge est souvent caractéristique de l'uranium(V) et la jaune d'un complexe d'uranyle UO_2^{2+} , le transfert d'oxygènes *via* rupture de liaison(s) N–O de nitrite(s) ne pouvant s'effectuer qu'avec la libération concomitante de monoxyde d'azote (schéma 63, éq. 1). La formation de ce gaz a été confirmée par chromatographie en phase gaz.

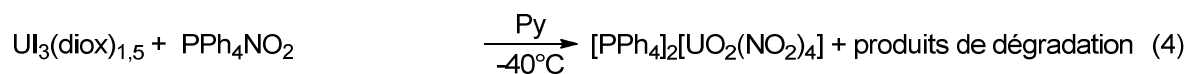
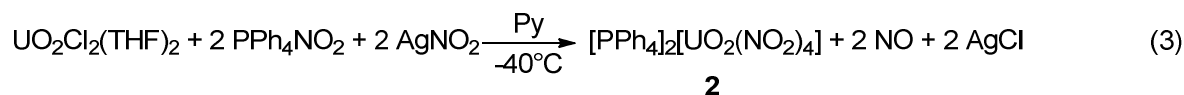
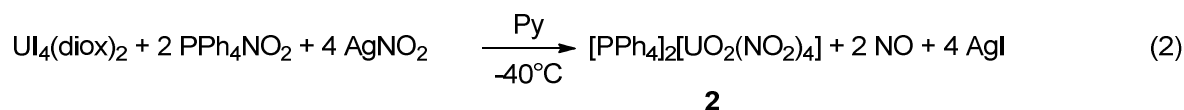
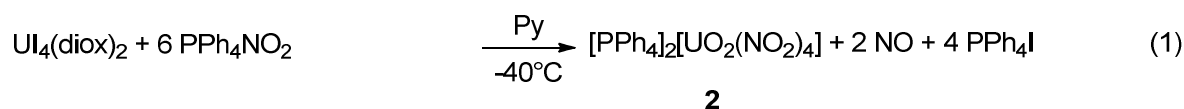


schéma 63 : Voies de synthèse du composé **2**

Le nitrite d'uranyle **2** a été identifié par diffraction des rayons X sur un cristal obtenu par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée dans l'acétonitrile. Sa structure est présentée en figure 86. D'une manière analogue à la synthèse du nitrite de Th^{IV} , l'isolement de **2** est permise par la précipitation de l'iodure d'argent (schéma 63, éq. 2) en remplaçant autant d'équivalents de PPh_4NO_2 que le nombre d'halogénures sur le précurseur d' U^{IV} . On notera aussi que seul l'ion nitrite joue le rôle d'oxydant dans cette réaction, l'argent(I) restant ici spectateur. Le complexe **2** a également été isolé avec un excellent rendement (91%) par déplacement des chlorures de $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ par les ions nitrites, avec l'emploi de 2 équivalents de AgNO_2 et deux autres de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ (éq. 3).

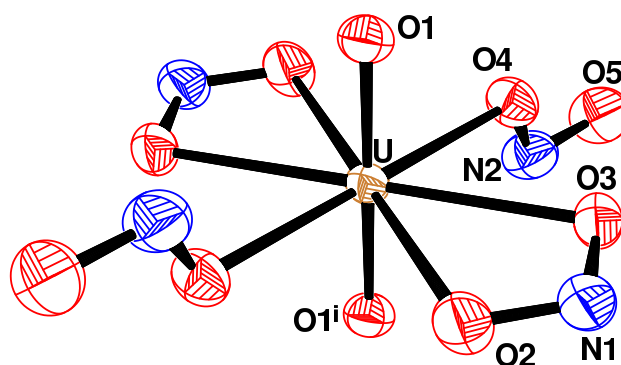


figure 86 : Vue ORTEP du dianion $[\text{UO}_2(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ dans **2** ; code de symétrie : $i = -x, 1 - y, -z$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : U–O1 1,7676(13), U–O2 2,5349(17), U–O3 2,5465(14), U–O4 2,3800(17), N1–O2 1,255(3), N1–O3 1,254(3), N2–O4 1,305(3), N2–O5 1,211(3), O2–U–O3 48,52(6), O2–N1–O3 112,61(18), O4–N2–O5 114,5(2).

L'atome d'uranium se positionne sur un centre d'inversion dans **2** ou **2•py**, dans lesquels 4 ligands nitrito coordinent l'uranyle selon deux modes de coordination distincts, $\kappa^1-(O)$ et $\kappa^2-(O,O)$. Les deux ligands $\kappa^2-(O,O)$ présentent des distances moyennes U–O et N–O de 2,548(15) et 1,251(10) Å, respectivement, et un angle O–N–O de 112,4(8) ° (valeurs moyennées sur **2** et **2•py**). Ces valeurs sont clairement distinctes de celles répertoriées pour l'autre exemple de nitrite d'uranium, $[(\text{UO}_2)_3(\text{phen})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2-(O,O)\text{-NO}_2)][\text{NO}_3]$ (U–O 2,366(2) Å, N–O 1,252(2) Å, O–N–O 126,2(4)°),¹⁹ différence expliquée par le mode de coordination μ_2 de l'ion nitrite pontant entre deux unités uranyle dans ce composé. Le mode $\kappa^1-(O)$ des deux autres ligands nitrito est cohérent avec la dissymétrie nette des liaisons N–O. La liaison terminale mesure 1,211(3) Å, caractéristique d'une liaison double N=O, tandis que l'autre est plus longue (1,305(3) Å). La charge négative étant ainsi localisée sur l'oxygène lié au métal, la liaison qu'il forme avec celui-ci (2,36(2) Å) est plus courte que celles avec les ligands symétriques $\kappa^2-(O,O)$. Seuls six complexes de nitrites présentant les deux modes de coordination $\kappa^1-(O)$ et $\kappa^2-(O,O)$ ont été caractérisés et seul $[\text{Fe}(\kappa^1-(O)\text{-(NO}_2)_2(\kappa^2-(O,O)\text{-NO}_2)_2)]^-$ présente des liaisons M–O très dépendantes du mode de coordination du ligand ($\Delta(d_{\text{M-O}}) = 0,27$ Å vs. 0,22 Å dans **2**).⁴⁶ Toutefois, cette différence n'est pas visible lorsqu'on analyse le spectre infrarouge de **2**, dans lequel un seul couple de fréquences vibrationnelles est identifiable, probablement dû à des couplages entre différentes fréquences d'absorption (contre deux bandes de vibration d'élongation situées à 1212 et 1305 cm^{-1} pour le ligand libre). On notera également que l'addition de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ sur $\text{UI}_3(1,4\text{-dioxane})_{1,5}$ permet aussi la synthèse de **2**, mais avec des rendements faibles et des sous-produits non identifiés (éq. 4).

La formation des ions nitrites comme agent de transfert d'oxygène monoélectronique appuie les hypothèses émises par Schelter *et al.* plus tôt cette année, lorsque les auteurs ont observé la synthèse de complexes mono- et di-oxo d'uranium et l'élimination de NO gazeux par réaction de sels de nitrites sur des chlorures d' U^{IV} et d' U^{V} stabilisés par des ligands amidures encombrés $(\text{N}(\text{TMS})_2)$.²² Schelter a proposé le passage par une espèce nitrito-coordinée précédant la rupture homolytique d'une liaison N–O, à l'image de la synthèse dans les milieux biologiques du monoxyde d'azote et de la liaison métal-oxo subséquente par réduction photocatalysée de l'ion nitrite.^{3,4} Cette réactivité confirme l'instabilité des espèces

de l' U^{IV} vis-à-vis d'un milieu contenant des ions nitrites, à l'origine de la conversion de l'uranium tétravalent en ion uranyle, favorisée par la formation de liaisons fortes $U=O$.

IV Réactivité

Le nitrite de thorium $[PPh_4]_2[Th(NO_2)_6]$ et le nitrite d'uranyle $[PPh_4]_2[UO_2(NO_2)_4]$ peuvent jouer tous les deux le rôle de précurseurs de nitrites, et être employés comme agents d'oxydation d'autres espèces métalliques. L'oxydation d'un ion nitrite par un métal M réducteur produit un équivalent d'anion oxo O^{2-} qui peut se lier soit au métal du complexe nitrito initial (**1** ou **2**), soit à M pour former *in fine* une liaison de type $M=O$. Le premier cas verra l'utilisation du potassium sous forme de graphite de potassium, et le deuxième sera illustré par l'emploi d'uranium tétravalent.

IV.1 Réduction par le graphite de potassium

La formation de liaisons doubles $U=O$ par réduction clivante d'un équivalent de nitrite permet d'envisager un processus analogue avec le thorium (schéma 64, produit de l'éq. 1), grâce à l'emploi d'une espèce réductrice sur **1**. Le nitrite de thorium **1** a ainsi été engagé dans une réaction avec un équivalent de KC_8 dans le THF à froid ($-40^\circ C$). L'émission immédiate de bulles de NO est observée et le solide se solubilise peu à peu en colorant la solution en jaune-brun. De plus, un gel apparaît lorsque le milieu réactionnel est agité pendant une journée. L'ajout d'éther-couronne 18-C-6 pour favoriser la cristallisation a permis d'isoler un cristal dont le modèle mal défini laisse apparaître un anion, probablement un nitrite, coordonné à un potassium entouré par l'éther couronne et une molécule d'oxyde de triphénylphosphine (éq.2).

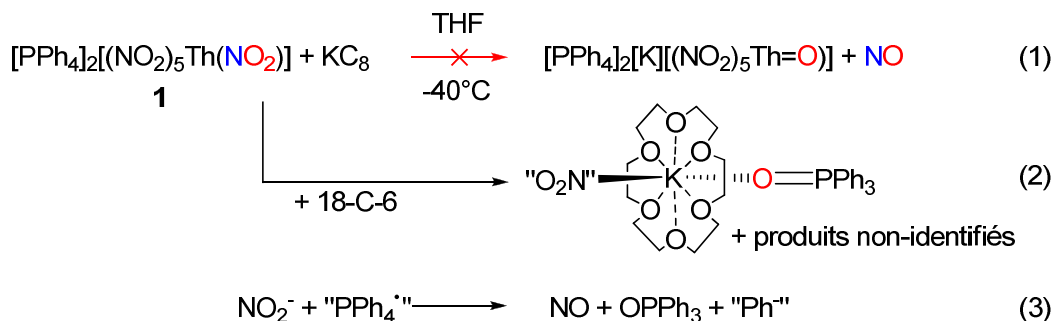


schéma 64 : Réduction de **1** par du graphite de potassium avec ou sans présence d'éther-couronne

La triphénylphosphine est nécessairement issue d'un contre-cation PPh_4^+ , alors que ce dernier est inerte vis-à-vis des ions nitrite dans **1** ou dans $[PPh_4][NO_2]$. Le graphite de potassium a ainsi transféré un électron directement sur l'un des cations entourant le nitrite de thorium **1**, générant l'espèce radicalaire « PPh_4^{\bullet} » phosphoranyle. La formation de ce type de radical centré sur un phosphore portant des groupements insaturés est connue dans la littérature⁵⁰ et rappelle la réduction des cations phospholiums en radicaux neutres correspondants.⁵¹ Le radical PPh_4^{\bullet} réagit alors formellement avec un ion nitrite pour donner $OPPh_3$ et Ph^- (éq. 3). Ce dernier peut abstraire un proton du solvant, provoquant l'ouverture puis la polymérisation du THF, ce qui explique la formation du gel. Malheureusement, aucune

espèce contenant du thorium n'a pu être isolée ni caractérisée, ce qui empêche de formuler des hypothèses sur l'évolution du nitrite de thorium après départ d'un ou plusieurs ligands nitrites. Les cations phosphoniums PPh_4^+ , stériquement encombré, écrantent suffisamment l'anion $\text{Th}(\text{NO}_2)_6^{2-}$ pour empêcher le potassium d'approcher des nitrites avant de réagir avec eux. L'emploi d'un réducteur tel que l'uranium(IV) permettrait de forcer dans un premier temps la coordination d'un ligand nitrite à ce métal pour initier son oxydation en U^{V} voire U^{VI} , et contourner ainsi ce problème, les complexes d' U^{IV} étant par ailleurs *a priori* inertes par rapport aux phosphoniums.

IV.2 Réduction par l'uranium tétravalent

La réduction des ligands nitrites du complexe de thorium **1** par des complexes métalliques tels que ceux stabilisant l'uranium tétravalent pourrait permettre l'obtention de systèmes polyoxopolymétallates intéressants, et notamment à valence mixte $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-U}^{\text{VI}}$. Le complexe homoleptique de thorium **1** portant 6 ligands nitrites pourrait ainsi réagir avec un maximum de 3 équivalents d'un précurseur de l' U^{IV} , tel que UCl_4 , et former une architecture comme celle décrite en schéma 65. Cette voie de synthèse serait le pendant aux réactions exposées dans le chapitre précédent concernant la synthèse de clusters oxo mixtes à cœur $\text{U}_4\text{Th}_2\text{O}_6$, obtenus par réduction d'uranium hexavalent par le complexe de thorium(IV) $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$.

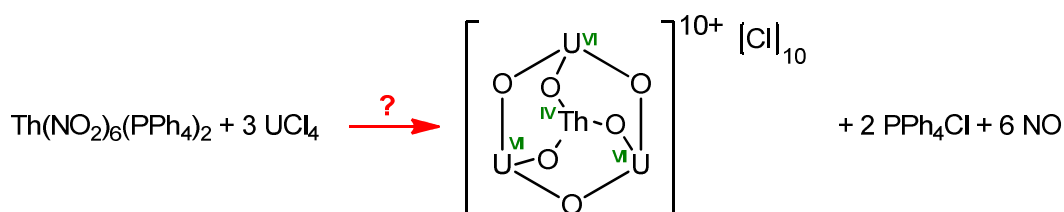


schéma 65 : Schéma réactionnel envisagé pour la synthèse d'édifice polyoxopolymétallique à valence et métal mixtes

IV.2.1 Réduction des ligands nitrites du complexe de Th^{IV} **1**

L'addition d'un équivalent de $\text{UI}_4(\text{diox})_2$ dans une suspension de **1** dans le DME (légèrement jaune) à -40°C entraîne un fort dégagement gazeux, ainsi qu'une décoloration immédiate de l' U^{IV} (rouge) jusqu'à la moitié de l'addition, la couleur du mélange réactionnel restant rouge-orangé par la suite. Le chauffage à 90°C pendant 12 h permet l'obtention de cristaux pâles correspondant à PPh_4I_3 en présence ou non de PPh_4I . Malheureusement, aucune autre espèce indiquant le devenir des ions métalliques n'a pu être isolée malgré de nombreuses tentatives de cristallisation. L'obtention de l'anion I_3^- témoigne de l'oxydation par les ions nitrites des ions iodures, très réactifs dans UI_4 , comme cela est montré par le dégagement gazeux important de NO. Par ailleurs, le composé **1** fournit également ces deux espèces, dans la pyridine, lorsqu'il est confronté à l'iodure d'uranium trivalent, tandis qu'il est inerte face à PPh_4I , signe que la coordination du nitrite à l'uranium est probablement préalable à l'oxydation d'un ligand iodure.

La substitution de $\text{UI}_4(\text{diox})_2$ par UCl_4 pourrait permettre de contourner ce problème, le potentiel d'oxydation des ions chlorures ($E^0 = 1,36 \text{ V vs ESH}$) étant plus élevé que celui des

iodures ($E^0 = 0,54 \text{ V}$). L'ajout d'un équivalent de UCl_4 dans le THF à -40°C à une suspension de **1** dans les mêmes conditions fait apparaître un léger dégagement gazeux, signe d'oxydation par les ions nitrites. Le passage intermédiaire par une coloration orangée, avant que la solution ne devienne verte, plus claire que la solution de UCl_4 témoin, témoigne d'oxydations successives de l'uranium tétravalent vers le degré d'oxydation +V puis +VI. Un précipité abondant et parfaitement blanc est en outre apparu dans le milieu réactionnel (**1** étant un solide jaune pâle). Après cristallisation par diffusion de pentane dans le surnageant, le complexe d'uranyle $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ ⁵² a pu être identifié, en accord avec les observations précédentes. La présence de ce composé met en exergue le fait que l'ion nitrite coordonné au thorium ne se substitue pas aux chlorures de l'uranyle, au contraire du nitrite libre de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ qui forme avec $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ le composé **2**. Par ailleurs, toute tentative de réaction et/ou de cristallisation utilisant de la pyridine conduit à l'obtention du composé $[\text{PPh}_4]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$.⁵³ En outre, le précipité formé, supposé contenir PPh_4Cl et probablement l'espèce du thorium (« $[\text{Th}(\text{NO}_2)_4]_n$ » polymérique), a été soumis à deux équivalents de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ pour régénérer **1**. Les seuls cristaux convenant à une analyse par diffraction des rayons X sont encore une fois ceux de $[\text{PPh}_4]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$, qui doit être peu soluble tant dans le THF que dans la pyridine. La substitution du chlorure par un analogue inerte, tel que le triflate, serait peut-être plus adaptée pour étudier ce système.

Les mêmes constats expérimentaux ont été faits avec l'emploi de $\text{U}(\text{OTf})_4$. Jusqu'à deux équivalents de $\text{U}(\text{OTf})_4$ réagissent avec le nitrite de thorium **1**, correspondant à la réduction de 4 unités nitrites pour passer de l' U^{IV} à l' U^{VI} . Les essais de cristallisation utilisant la pyridine comme solvant n'ont permis l'obtention que de $\text{UO}_2(\text{OTf})_2 \cdot 3\text{py}$, témoignant de l'oxydation de l'uranium(IV) en uranium(VI). Lorsque la réaction est effectuée dans le DME, des cristaux du composé $[(\text{UO}_2(\text{py})_4)_2(\mu_2\text{-O})][\text{OTf}]_2$ ⁵⁴ sont obtenus. Cette espèce *O*-pontée reflète la réduction formelle de 5 ions nitrites, tandis que les deux atomes d'uranium n'ont pu être oxydés chacun que deux fois. Aucun autre produit n'a pu être caractérisé dans cette réaction. Par conséquent, aucune suggestion sur son équation-bilan ne peut être formulée, le complexe $[(\text{UO}_2(\text{py})_4)_2(\mu_2\text{-O})][\text{OTf}]_2$ pouvant être synthétisé de manière très minoritaire. Lorsqu'on substitue le DME par l'acétonitrile, l'addition d'un excès de nitrite de thorium **1** sur le triflate d'uranium(IV) a permis d'obtenir le *nitrate* d'uranyle $[\text{PPh}_4][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3(\text{THF})]$, qui a été caractérisé par diffraction des rayons X et dont la structure est présentée en figure 87.

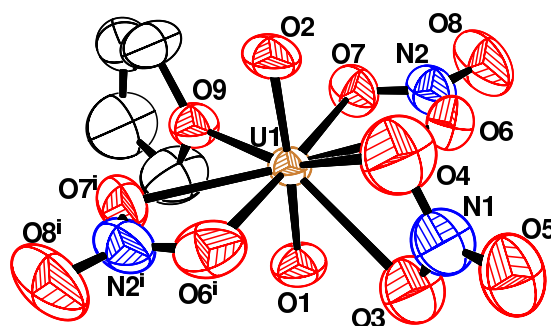


figure 87 : Vue ORTEP de l'anion $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3(\text{THF})]^-$; une seule position des atomes désordonnés est représentée par souci de clarté; code de symétrie : $i = x, y, 1/2 - z$; sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en $^\circ$) : $\text{U1}-\text{O1}$ 1,757(4), $\text{U1}-\text{O2}$ 1,763(3),

U1–O3 2,705(5), U1–O4 2,610(6), U1–O6 2,532(3), U1–O7 2,524(3), U1–O9 2,358(5), N1–O3 1,261(6), N1–O4 1,304(7), N1–O5 1,234(6), N2–O6 1,265(5), N2–O7 1,260(5), N2–O8 1,207(6), O3–U1–O4 47,29(17), O6–U1–O7 49,80(11), O3–N1–O4 112,5(5), O6–N2–O7 115,0(4).

Pour comparaison, les moyennes et plages de variation de longueurs de liaisons et des angles calculées à partir des cinq autres exemples d'anions $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ avec trois nitrates chélatants décrits dans la littérature sont U–O 2,50(2) Å [2,45–2,56 Å]; N–O 1,31(3) Å [1,259–1,431 Å]; O–N–O 118(2)° [115–128 °]; O–U–O 52(1)° [50–57 °].^{55,56} L'anion $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3(\text{THF})]^-$ est un des rares exemples de complexe dans lequel l'ion uranyle est lié à sept atomes donneurs, un des ions nitrates adoptant une position perpendiculaire au plan équatorial de manière à limiter l'encombrement stérique.^{55,57}

La formation d'ions nitrate est révélatrice du caractère ambivalent des nitrites, à la fois réducteurs et oxydants, et qui peuvent dans certaines conditions se dismuter en nitrate et monoxyde d'azote selon l'équation illustrée en schéma 66.



schéma 66 : Dismutation des ions nitrites

IV.2.2 Réduction des ligands nitrites du complexe d'uranyle **2**

Dans le même esprit, le nitrite d'uranyle $[\text{PPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_2)_4]$ **2** a été engagé dans une réaction de réduction avec le chlorure ou le triflate d'uranium, UCl_4 ou $\text{U}(\text{OTf})_4$, produisant respectivement, entre autres produits, les composés $[\text{PPh}_4]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$ et $\text{UO}_2(\text{OTf})_2 \cdot 3\text{py}$ caractérisés par diffraction des rayons X. Seule l'émission d'un débit faible de gaz, signe de la libération de NO et donc de la réduction de nitrites, atteste d'un échange électronique dans ces réactions.

V Conclusions et perspectives

Le premier complexe nitrite de thorium, $[\text{PPh}_4]_2[\text{Th}(\text{NO}_2)_6]$ **1**, a été synthétisé avec de bons rendements à partir d'un nouveau précurseur organique de nitrite, $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$. **1** est le premier complexe homoleptique nitrito pour un actinide. Par ailleurs, le nitrite d'uranyle $[\text{PPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_2)_4]$ **2** a été synthétisé par oxydation de complexes d'uranium tri- ou tétravalent par les nitrites avec libération de monoxyde d'azote, ou bien par déplacement des ligands chlorure de l'uranyle, les trois voies parallèles donnant **2** avec d'excellents rendements. Les ions nitrite NO_2^- se révèlent donc particulièrement adaptés comme agents de transfert d'oxygène monoélectronique envers les actinides, comme proposé par l'équipe de Schelter.²²

La réactivité de ces nouveaux complexes a été sondée vis-à-vis de divers réducteurs. Le graphite de potassium ne parvient qu'à réduire le contre-cation tétraphénylphosphonium, lequel devient alors sensible à l'oxydation par un ion nitrite et décompose le produit de départ. Des complexes métalliques imposant une coordination à un ligand nitrite préalable à son oxydation, tels que ceux d' U^{IV} , sont efficacement oxydés par les ions nitrites de **1** ou **2**.

Toutefois, aucun cluster à valence mixte faisant apparaître des liaisons de type $\text{Th}^{\text{IV}}\text{--O--U}^{\text{VI}}$ ou $\text{U}^{\text{IV}}\text{--O--U}^{\text{VI}}$, respectivement, n'a été caractérisé.

Plusieurs axes d'investigations sont envisagés pour de futurs travaux. L'objectif suivant repose sur la synthèse de la série des nitrites homoleptiques de lanthanides. Outre le cérium, ces derniers ne peuvent être oxydés plus avant en solution, et l'obtention de ces composés permettra d'observer l'influence de la taille du centre métallique sur le nombre de nitrites qui lui seront coordonnés et leur(s) mode(s) de coordination. De la même manière qu'avec **1** et **2**, leur réactivité avec des complexes métalliques réducteurs tels que ceux de l' U^{IV} sera comparée. Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, certains complexes du cérium(III) sont des réducteurs monoélectroniques, notamment le complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{Ce}^{\text{III}}\text{Li}(\text{THF})_2$. Il sera ainsi intéressant d'étudier sa réactivité vis-à-vis de l'ion nitrite, afin de peut-être former un complexe mono-oxo terminal de Ce^{IV} . La même stratégie pourra être développée pour synthétiser le complexe de l'uranium(V) $[\text{PPh}_4][(^t\text{BuNNO})_2\text{U}(=\text{O})]$, l'analogue du dérivé potassique vu dans le précédent chapitre, qui aurait l'avantage de ne plus présenter d'interaction entre le contre-cation et le complexe ate d'uranium. Sa réduction jusqu'à l' U^{IV} pourra peut-être permettre l'isolement de cristaux présentant une structure monomérique du dianion $[(^t\text{BuNNO})_2\text{U}(=\text{O})]^{2-}$ afin de confirmer la présence d'une influence *trans* inverse dans ce composé.

Références

- (1) Runde, W.; Neu, M. P. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, 2006, 3475–3593.
- (2) Nasch, K. L.; Madic, C.; Mathur, J. N.; Lacquement, J. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, 2006, 2622–2798.
- (3) Dejam, A.; Hunter, C. J.; Schechter, A. N.; Gladwin, M. T. *Blood Cell. Mol. Dis.* **2004**, 32, 423–429.
- (4) Weber, B.; Käpplinger, I.; Görls, H.; Jäger, E.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 2794–2811.
- (5) Miner, F. J.; Seed, J. R. *Chem. Rev.* **1967**, 67, 299–315.
- (6) Ignarro, L. J.; Fukuto, J. M.; Griscavage, J. M.; Rogers, N. E.; Byrns, R. E. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1993**, 90, 8103–8107.
- (7) Courson, O.; Lebrun, M.; Malmbeck, R.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz, J.-P. *Radiochim. Acta* **2000**, 88, 857.
- (8) Malmbeck, R.; Courson, O.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz, J.-P.; Baron, P. *Radiochim. Acta* **2000**, 88, 865.
- (9) Law, J. D.; Brewer, K. N.; Herbst, R. S.; Todd, T. A. *Demonstration of the TRUEX process for partitioning of actinides from actual ICPP tank waste using centrifugal contactors in a shielded cell facility*; Lockheed Martin Technologies Company, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho, United States of America, 1996.
- (10) Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M. R. S.; Geist, A.; Glatz, J. -P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, 27, 97–106.
- (11) Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Geist, A.; Madic, C.; Weigl, M. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, 23, 645–662.
- (12) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Foreman, M. R. S.; Ephritikhine, M. *Radiochim. Acta* **2008**, 96, 189–197.
- (13) Mckibben, J. M.; Chostner, D. F.; Orebaugh, E. G. *Plutonium-Uranium separation in the PUREX process using mixtures of hydroxylamine nitrate and ferrous sulfamate*; E. I. du Pont de Nemours & co., Savannah River Laboratory, Aiken, South Carolina, United States of America, 1983.
- (14) Streeton, R. J. W.; Jenkins, E. N. *The Preparation, Stabilisation and Analysis of Uranium (iv) Nitrate Solutions*; United Kingdom Atomic Energy Authority, Research Group, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England (United Kingdom), 1962.
- (15) Schlea, C. S.; Caverly, M. R.; Henry, H. E.; Jenkins, W. J. *Uranium(IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium(IV) in the PUREX Process*; E. I. du Pont de Nemours & co., Savannah River Laboratory, Aiken, South Carolina, United States of America, 1963.
- (16) Mahlman, H. A.; Schweitzer, G. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 213–218.
- (17) Senko, J. M.; Istok, J. D.; Suflita, J. M.; Krumholz, L. R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1491–1496.
- (18) Finneran, K. T.; Housewright, M. E.; Lovley, D. R. *Environ. Microbiol.* **2002**, 4, 510–516.
- (19) Andreev, G. B.; Budantseva, N. A.; Tananaev, I. G.; Myasoedov, B. F. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2943–2945.
- (20) Siddall, T. H.; Dukes, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 790–794.
- (21) Sun, D.; Zhang, N.; Xu, Q.-J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 859–862.
- (22) Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 511–518.
- (23) Ruff, J. K.; Schlientz, W. J.; Dessy, R. E.; Malm, J. M.; Dobson, G. R.; Memering, M. N. *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., 2007, 84–90.
- (24) Stevens, R. E.; Yanta, T. J.; Gladfelter, W. L.; Enright, W. F.; Jensen, C. M.; Kaesz, H. D. *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., 2007, 163–166.
- (25) Albert, B.; Jansen, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1735–1740.
- (26) El Essawi, M. Z. *Naturforsch* **1988**, 43b, 1279–1284.
- (27) Hu, N.-H.; Aoki, K.; Adeyemo, A. O.; Williams, G. N. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 325, 9–19.
- (28) Namgung, H.; Kim, S.-B.; Suh, I.-H. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 612–614.
- (29) Adovasio, V.; Lina, F.; Nardelli, M.; Pelizzi, G. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 871–874.
- (30) Scarpellini, M.; Neves, A.; Castellano, E. E.; de Almeida Neves, E. F.; Franco, D. W. *Polyhedron* **2004**, 23, 511–518.
- (31) Zhu, X.; Guo, Y.; Zou, Y.-L. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, 66, m85–m85.
- (32) Murphy, B.; Roberts, G.; Tyagi, S.; Hathaway, B. J. *J. Mol. Struct.* **2004**, 698, 25–36.
- (33) Finney, A.; Hitchman, M.; Raston, C.; Rowbottom, G.; White, A. *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 2159–2176.
- (34) Kang, Q.-Q.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, 60, i12–i14.
- (35) Kepert, D. L. *Inorganic Stereochemistry*; Springer: Berlin, Heidelberg, 1982.
- (36) Alcock, N. W.; Esperàs, S.; Bagnall, K. W.; Hsian-Yun, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 638–646.
- (37) Anderson, M. R.; Jenkin, G. T.; White, J. W. *Acta Crystallogr. B* **1977**, 33, 3933–3936.
- (38) Hart, F. A.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Moorhouse, S. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 549–550.
- (39) Wang, M.; Wang, B.; Zheng, P.; Wang, W.; Lin, J. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 1913–1916.

- (40) Cheng, J.-Y.; Dong, Y.-B.; Ma, J.-P.; Huang, R.-Q.; Smith, M. D. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 6–8.
- (41) Feletou, M.; Kohler, R.; Vanhoutte, P. M. *Ann. Med.* **2012**, 44, 694–716.
- (42) Bianchi, R.; Gatti, C.; Adovasio, V.; Nardelli, M. *Acta Crystallogr. B* **1996**, 52, 471–478.
- (43) Podberezskaya, N. V.; Romanenko, G. V.; Tychinskaya, I. I. *Zh. Strukt. Khim.* **1996**, 37, 132.
- (44) Yu, D.-J.; Song X.; Liu Y.; Li X.; Zheng P.; Du C. *Acta Chim. Sin.* **2001**, 59, 729.
- (45) Wang, D.-Q.; Dou, J.-M.; Li, D.-C.; Liu, Y. Z. *Krist. -New Cryst. St.* **2005**, 220, 191.
- (46) Tsai, F.-T.; Chen, P.-L.; Liaw, W.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5290–5299.
- (47) Kahn, O.; Bakalbassis, E.; Mathonière, C.; Hagiwara, M.; Katsumata, K.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1530–1531.
- (48) Gillon, B.; Mathonière, C.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cousson, A.; Rajendiran, T. M.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14433–14441.
- (49) Blake, A. J.; Hill, S. J.; Hubberstey, P. *Chem. Commun.* **1998**, 1587–1588.
- (50) Bentrude, W. G. *Organophosphorus Compounds*; John Wiley & Sons, Inc., 2010, 531–566.
- (51) Adkine, P.; Cantat, T.; Deschamps, E.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Floch, P. L.; Geoffroy, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 862–868.
- (52) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4156–4158.
- (53) Brown, D. R.; Chippindale, A. M.; Denning, R. G. *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 1164–1166.
- (54) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 1969–1973.
- (55) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Dognon, J.-P.; Guillaneux, D.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6850–6862.
- (56) Ok, K. M.; Doran, M. B.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3366–3368.
- (57) Charushnikova, I. A.; Auwer, C. D. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 53–60.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les ligands β -diiminates sont des architectures très souples qui, en plus de leur synthèse relativement aisée, permettent de nombreuses modifications de leurs paramètres géométriques et/ou stériques.¹⁻³ Ils font ainsi l'objet d'une attention accrue dans de nombreux domaines, allant de l'optimisation de systèmes catalytiques⁴⁻⁷ à la stabilisation de métaux à des degrés d'oxydation inhabituels,⁸ en passant par les techniques de dépôt métallique par voie chimique.^{9,10} Toutefois très peu d'efforts ont été fournis pour les incorporer dans des structures de type pinceur polyanionique et stabiliser ainsi des centres métalliques à haut degré d'oxydation.¹¹⁻¹⁴

Ce travail de thèse a ainsi porté dans un premier temps sur la mise au point de la synthèse de nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés par une ou deux fonctions phénolates, notés $^R\text{NNO}^{2-}$ et $^R\text{NNOO}^{3-}$, respectivement. Leur synthèse repose sur une activation électrophile de l'acétylacétone suivie de l'addition de deux amines primaires, identiques ou non. Des fonctions imines sont générées comme intermédiaires réactionnels et ont montré une sensibilité importante par rapport à l'attaque nucléophile des fonctions phénols apportées, ce qui fait écho à la pauvreté de la chimie des β -diiminates polyanioniques. Un modèle mécanistique a été proposé pour rationaliser ces comportements et a permis i) de conclure que l'accès aux ligands symétriques $^R\text{NNOO}^{3-}$ par cette voie de synthèse n'était pas viable, et ii) de montrer que le contrôle de l'ordre d'introduction des amines primaires permettait de former avec de très bons rendements les composés dissymétriques $^R\text{NNO}^{2-}$ (schéma 67).

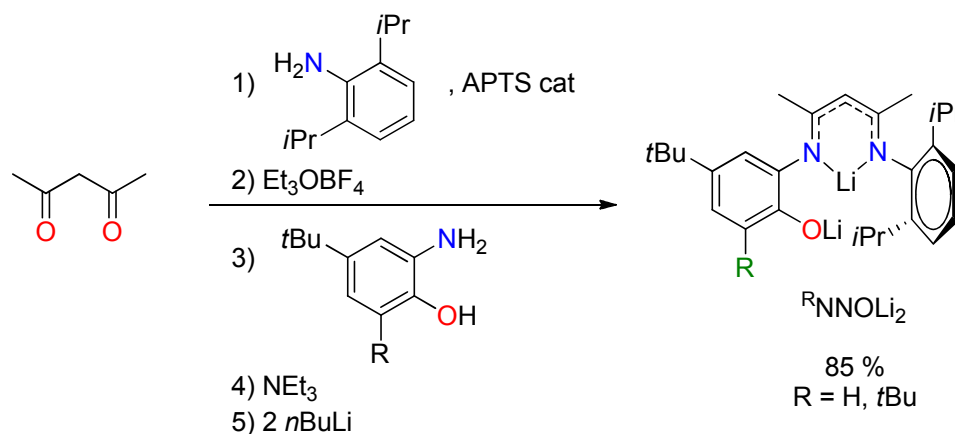


schéma 67 : Synthèse des ligands $^R\text{NNOLi}_2$

La chimie de coordination de ces deux ligands a été explorée vis-à-vis des ions lanthanides et actinides. L'influence du rayon ionique du centre métallique a été testée par l'emploi des ions de taille croissante ytterbium(III), terbium(III), cérium(III) et uranium(IV). Un rayon ionique du centre métallique de plus en plus grand rend plus difficile sa stabilisation par les ligands $^R\text{NNO}^{2-}$, d'autant plus pour celui offrant l'encombrement stérique le plus faible (R = H). Ainsi, des complexes *bis* de l' Yb^{III} ont pu être isolés pour les deux ligands, composés qui peuvent être transformés en complexes *mono* par ajout de précurseur métallique. Ces derniers complexes se présentent sous la forme d'un dimère pour R = H,

stable même dans un solvant coordonnant tel que la pyridine grâce au monde pontant μ_2 de l'oxygène phénolique entre deux unités d' Yb^{III} . Pour $\text{R} = t\text{Bu}$, une coordination de type μ_2 pour cet oxygène est rendue impossible et un complexe *mono* monomérique est isolé, la sphère de coordination de l'ion Yb^{III} étant complétée par des molécules de pyridine. Le passage au Tb^{III} n'a permis l'obtention que des complexes *bis* associés aux deux ligands, un seul ligand $^{\text{R}}\text{NNO}^{2-}$ n'étant pas suffisant pour stabiliser la sphère de coordination du métal. Quant au cérium(III) et à l'uranium(IV), seul le complexe *bis* construit avec le ligand le plus encombré a pu être caractérisé. Le cas de l'ion thorium(IV) reste marginal, et illustre la difficulté d'établir une sphère de coordination stable autour de lui. En effet plusieurs complexes *mono* voire *tris* ont été identifiés avec les deux ligands mais se dégradent plus ou moins rapidement. Comme avec l' U^{IV} , seul le complexe *bis* stabilisé par deux ligands $^{\text{tBu}}\text{NNO}^{2-}$ a pu être isolé et reste stable.

L'encombrement stérique trop faible des ligands $^{\text{R}}\text{NNO}^{2-}$ associé à la faiblesse de leur coordination κ^3 au centre métallique rendent ces structures peu aptes à la stabilisation de complexes *mono* monomériques $(^{\text{R}}\text{NNO})\text{LnX}$ et $(^{\text{R}}\text{NNO})\text{AnX}_2$. Cette condition est pourtant nécessaire pour pouvoir tirer profit des liaisons $\text{M}-\text{X}$ dans de futurs processus catalytiques, en les transformant au préalable en liaisons $\text{M}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{alkyle, amidure}$). Nous pouvons toutefois réinvestir sur les connaissances acquises lors de la synthèse des ligands $^{\text{R}}\text{NNO}^{2-}$ pour proposer une seconde génération de ligands β -diiminates, fonctionnalisés d'un côté par une fonction phénolate ou amidure et de l'autre par un dérivé d'aniline, lui-même fonctionnalisé par des bases de Lewis neutres (schéma 68). La polydentéité élevée d'une telle architecture permettrait de stabiliser des complexes *mono* de lanthanides et d'actinides monomériques $(^{\text{R}}\text{NNO})\text{LnX}$ et $(^{\text{R}}\text{NNO})\text{AnX}_2$, sans saturer la sphère de coordination de ces ions pour permettre l'approche de réactifs.

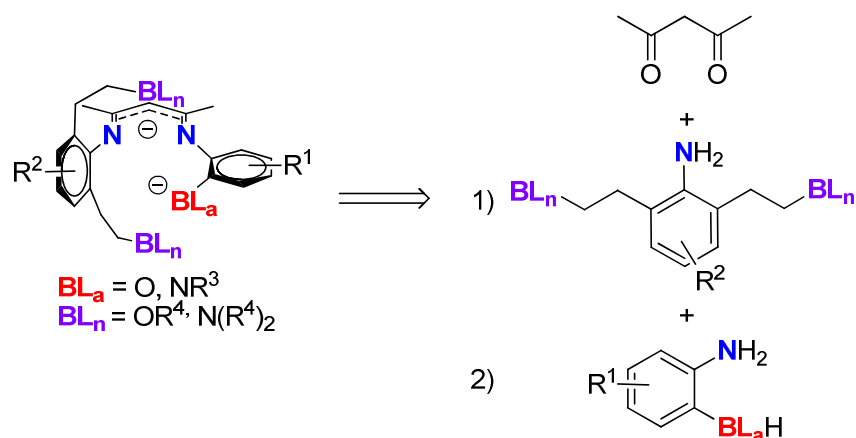


schéma 68 : Voie rétrosynthétique de formation de ligands β -diiminates fonctionnalisés de seconde génération

Les complexes *bis* $[(^{\text{tBu}}\text{NNO})_2\text{M}]^{n-}$ sont des composés robustes et stables qui ont montré des propriétés intéressantes. La coordination des ligands $^{\text{tBu}}\text{NNO}^{2-}$ au cérium trivalent dans le complexe « ate » $(^{\text{tBu}}\text{NNO})_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$ a permis de déplacer significativement le potentiel d'oxydation du couple cérium(III/IV). Sa réactivité vis-à-vis de divers oxydants a permis d'évaluer le potentiel standard de ce couple, qui appartient à la gamme $[-0,74 ; +0,14 \text{ V}]$ vs Fc^+/Fc . Ce composé du cérium(III) est donc un réducteur relativement faible

comparativement aux complexes des lanthanides divalents, en particulier Sm^{II} ($E^0 = -1,95 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc). Une détermination précise de ce potentiel est prévue prochainement par une étude électrochimique par voltamétrie cyclique.

Le complexe *bis* de Th^{IV} $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ présente un site de coordination vacant qui permet d'accueillir diverses bases de Lewis. Les paramètres géométriques de ces dernières discriminent deux conformations différentes du squelette $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ de l'adduit ainsi formé, qui sont aisément décrites par l'environnement autour de l'ion thorium (figure 88). La coordination d'une base de Lewis encombrante, comme un ion nitrite, introduit une faible répulsion stérique avec les ligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$, et permet de prendre la place de coiffe d'un prisme triangulaire formé par les ligands NNO (b), qui diffère de celui du produit de départ par simple rotation d'un des ligands NNO par rapport à l'autre (a). La conservation d'une symétrie C_2 n'est pas possible lorsque la base de Lewis coordonnée est trop volumineuse et induit une gêne stérique avec les ligands trop importante, comme c'est le cas avec l'oxyde de pyridine (c), l'atome donneur faisant alors partie d'une des deux faces du prisme triangulaire et conférant une symétrie C_1 à l'adduit ainsi formé.

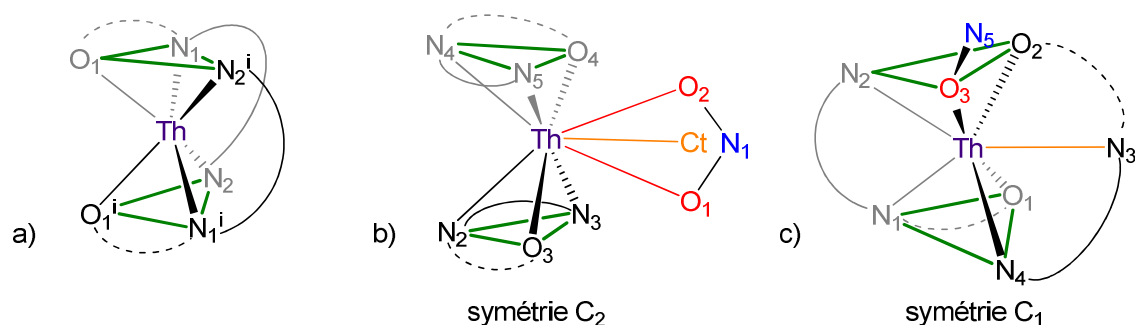


figure 88 : Représentation du prisme triangulaire (en vert) décrivant l'environnement de l'ion Th^{IV} dans les complexes $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ (a) $[(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}(\text{NO}_2)]^-$ (b) et $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}(\text{Opy})$ (c) et coiffé par l'atome figurant à droite b et c ; les deux ligands NNO sont représentés en gris et noir, respectivement, la liaison NacNac étant en trait plein et celle de l'amidure-phénolate en pointillés ; les atomes du ligand entrant sont en couleur

Les conformations des adduits formés avec le complexe de Th^{IV} sont un bon point de comparaison lorsqu'on étudie la réactivité de l'analogue de l' U^{IV} $(^t\text{BuNNO})_2\text{U}$. Ce dernier peut être oxydé par l'oxyde de pyridine en un complexe monooxo terminal d'uranium(VI) $(^t\text{BuNNO})_2\text{U}(\text{=O})$. De tels composés, très rares, permettent d'étudier la nature de la liaison $\text{U}=\text{O}$ terminale sans l'influence de celle qui est en *trans* dans les dérivés d'uranyle. Par ailleurs, ce complexe peut subir une ou deux réductions pour produire les complexes de l' U^{V} et de l' U^{IV} correspondants (schéma 69), et ceci de manière réversible pour régénérer les produits de départ. Cette famille de composés est l'unique exemple de complexes monooxo d'uranium stabilisés par une même sphère de ligands sur trois degrés d'oxydation successifs stables. Ces complexes ont par ailleurs montré des caractéristiques intéressantes : tandis que celui de l' U^{VI} présente une symétrie C_2 analogue à celle du complexe de Th^{IV} coordonné à l'ion nitrite, ceux de l' U^{V} et de l' U^{IV} montrent une symétrie C_1 , dans laquelle la répulsion interligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$ est pourtant plus faible. Ces conformations sont ainsi stabilisées par un autre phénomène : l'influence *trans* inverse (ITI), que l'on observe directement par le raccourcissement de la liaison $\text{U}-\text{O}_{\text{Ar}}$ en *trans* de la liaison multiple $\text{U}=\text{O}$, comparativement à

celle positionnée en *cis*. L'obtention dans une même série de tels composés de symétrie C_1 ou C_2 permet d'étudier la barrière d'énergie entre ces deux stabilisations antagonistes (ITI vs minimisation de la répulsion inter-ligands) selon le degré d'oxydation du métal. Cette série représente également une chance unique de comprendre non seulement la nature de la liaison U=O terminale selon l'ajout d'électrons f, mais aussi d'étudier l'influence de cette liaison sur celle positionnée en *trans*. Des calculs DFT préliminaires ont permis d'estimer ces barrières et devront être approfondis par la suite pour étudier l'effet de la structure électronique de la liaison U=O sur le ligand positionné en *trans* dans les complexes de l' U^V et de l' U^{IV} , dans lesquels l'ITI est observable. Ces calculs pourront être confrontés à des mesures expérimentales qui seront prochainement mises en œuvre. Il s'agira d'effectuer des études par spectroscopie RMN (barrière d'énergie C_1 – C_2) et IR (fréquence de vibration de la liaisons U=O), par électrochimie (potentiels rédox des couples uranium(IV/V) et (V/VI)), et sonder les propriétés magnétiques de ces complexes (degré d'oxydation du métal, influence de la liaison U=O sur le moment magnétique du complexe de l' U^V et de l' U^{IV}). L'obtention d'une structure par DRX pour le complexe de l' U^{IV} sous forme monomérique sans interaction entre l'oxygène terminal et les contre-cations reste primordiale pour la comparaison des observables d'intérêt (distances U=O, U–O_{trans} et U–O_{cis}) avec les résultats des calculs sur toute la série $U^{VI}/U^V/U^{IV}$.

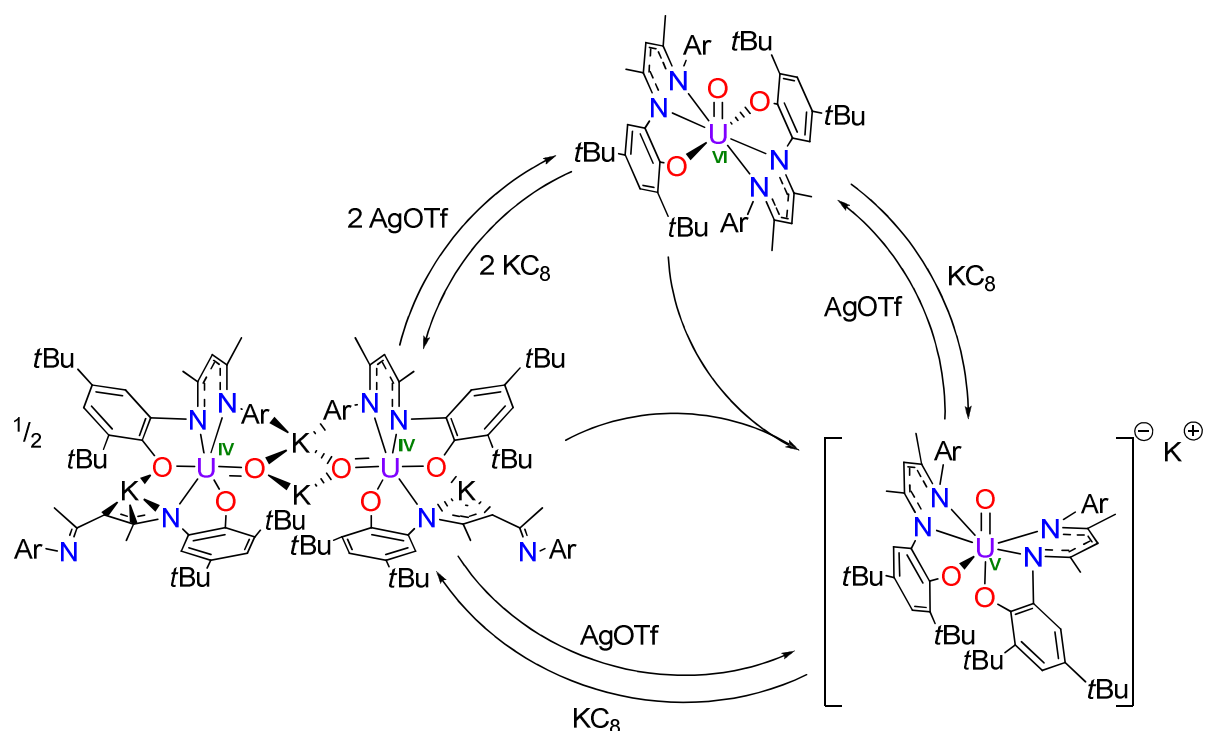


schéma 69 : Cycle de réduction / oxydation des complexes de formule $(^{tBu}NNO)_2UO^{n-}$

L'intérêt de cette série de composés de l'uranium présentant trois degrés d'oxydation successifs stables pourrait considérablement croître grâce à l'apport d'un second axe d'investigation. Des essais préliminaires tendent en effet à montrer la formation de l'analogue soufré du complexe de l' U^{VI} par oxydation du complexe neutre de l' U^{IV} $(^{tBu}NNO)_2U$ par le soufre élémentaire (schéma 70). Une signature diamagnétique en RMN du proton suggère la présence d'un complexe de l' U^{VI} . A l'instar du complexe oxo, la protection stérique des

ligands $^t\text{BuNNO}^{2-}$ permet raisonnablement de proposer une formulation du complexe formé avec une liaison terminale $\text{U}=\text{S}$, et non pontante μ_2 disulfido entre deux ions uranium. Ce dernier mode de coordination a été observé par exemple par Meyer *et al.* dans le complexe de l'uranium(V) $((^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N})\text{U}_2(\mu\text{-S})_2$ dans lequel le ligand sulfido S^{2-} n'est pas assez protégé stériquement.¹⁵ Le composé $(^t\text{BuNNO})_2\text{U}(\text{=S})$ serait ainsi le troisième exemple de complexe d'uranium monosulfido terminal, et le premier de l' U^{VI} . Les deux seules autres espèces présentant cette liaison sont des complexes de l' U^{IV} , décrites d'une part par Ephritikhine *et al.* en 1999 avec le composé $[\text{Na}(18\text{-C-6})][\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{S})(\text{StBu})]$,¹⁶ synthétisé par réduction de la liaison $\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ du complexe $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{StBu})_2$, et d'autre part très récemment par Hayton *et al.* par oxydation du complexe de l' U^{III} $(\text{TMS})_3\text{U}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$ avec le soufre élémentaire (schéma 71).¹⁷ Dans ce dernier exemple, le centre métallique est oxydé à un seul électron, d'autres produits de réaction étant formés majoritairement pour accepter l'autre électron du soufre(0). Remarquablement, les dérivés analogues du sélénium et du tellure ont été synthétisés, et sont les premiers exemples de composés avec une liaison terminale chalcogène–uranium (hors oxygène et soufre). Ces complexes présentent une sphère de coordination constante, permettant de sonder l'influence du chalcogène E sur la nature de la liaison $\text{U}=\text{E}$. Toutefois, les rendements très faibles de ces réactions ($< 20\%$) posent des problèmes importants de pureté, incompatibles avec des mesures de magnétisme par exemple.

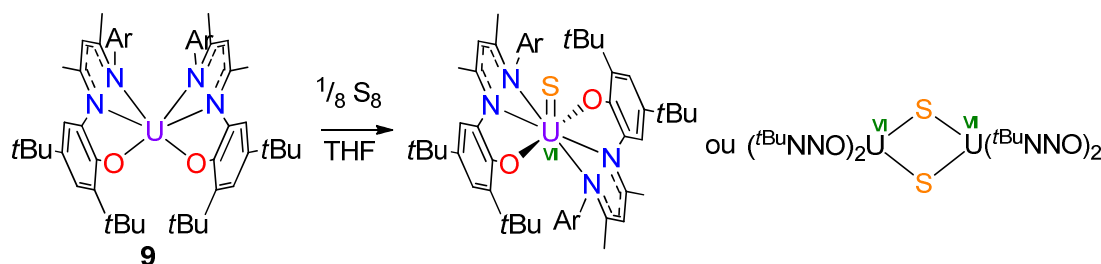


schéma 70 : Synthèse du complexe monosulfido terminal de l' U^{VI}

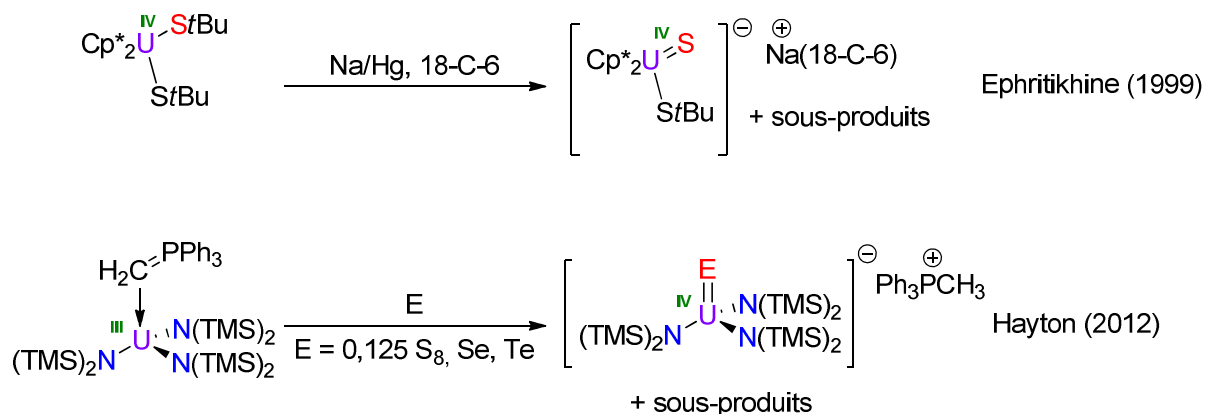


schéma 71 : Synthèse des composés comportant une liaison terminale uranium–chalcogène (hors oxygène)

Dans cet esprit, la réactivité du complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{U}$ vis-à-vis de la série des chalcogènes, de l'oxygène au tellure, est clairement indiquée comme une piste d'approfondissement de ce travail. Elle permettrait de générer la première série de complexes avec une liaison terminale chalcogène–uranium(VI), la comparaison des quatre complexes

permettant d'apprécier l'influence du recouvrement entre les orbitales np du chalcogène avec celles de l'uranium sur la covalence de la liaison multiple U=E. Par ailleurs, ce mélange orbitalaire aurait peut-être une influence sur la nature des liaisons U–O_{Ar} et pourrait permettre d'observer une influence *trans* inverse dans ces complexes de l'U^{VI}. De plus, pour E = S, Se et Te, ces éléments étant uniquement présents dans la liaison U=E, l'analyse par spectroscopie XAS au seuil K de l'élément E permettrait de sonder directement la nature de la liaison U=E, encore mal connue. Par analogie, les pics de pré-seuil liés à l'oxygène de la liaison U=O du composé (^tBuNNO)₂U(=O), pourraient alors être identifiés.

Ces complexes pourront également être réduits pour former les analogues de l'U^V et de l'U^{IV}, et former ainsi une famille unique de douze composés à sphère de ligands constante (figure 89). La nature du chalcogène influencera certainement la barrière énergétique entre la minimisation de la répulsion inter-ligands et la stabilisation par ITI, certains composés de l'U^V voire de l'U^{IV} pouvant ainsi être de symétrie C₁. Ce système de douze complexes, s'il existe, serait très précieux pour étudier les interactions entre l'ion uranium et des chalcogènes de plus en plus mous (O à Te), et contribuer ainsi à l'élaboration de modèles théoriques qui analyseraient plus finement les interactions entre l'élément uranium et son environnement. Cette « approche diagonale » en deux dimensions est donc la piste privilégiée d'approfondissement de ce travail de thèse.

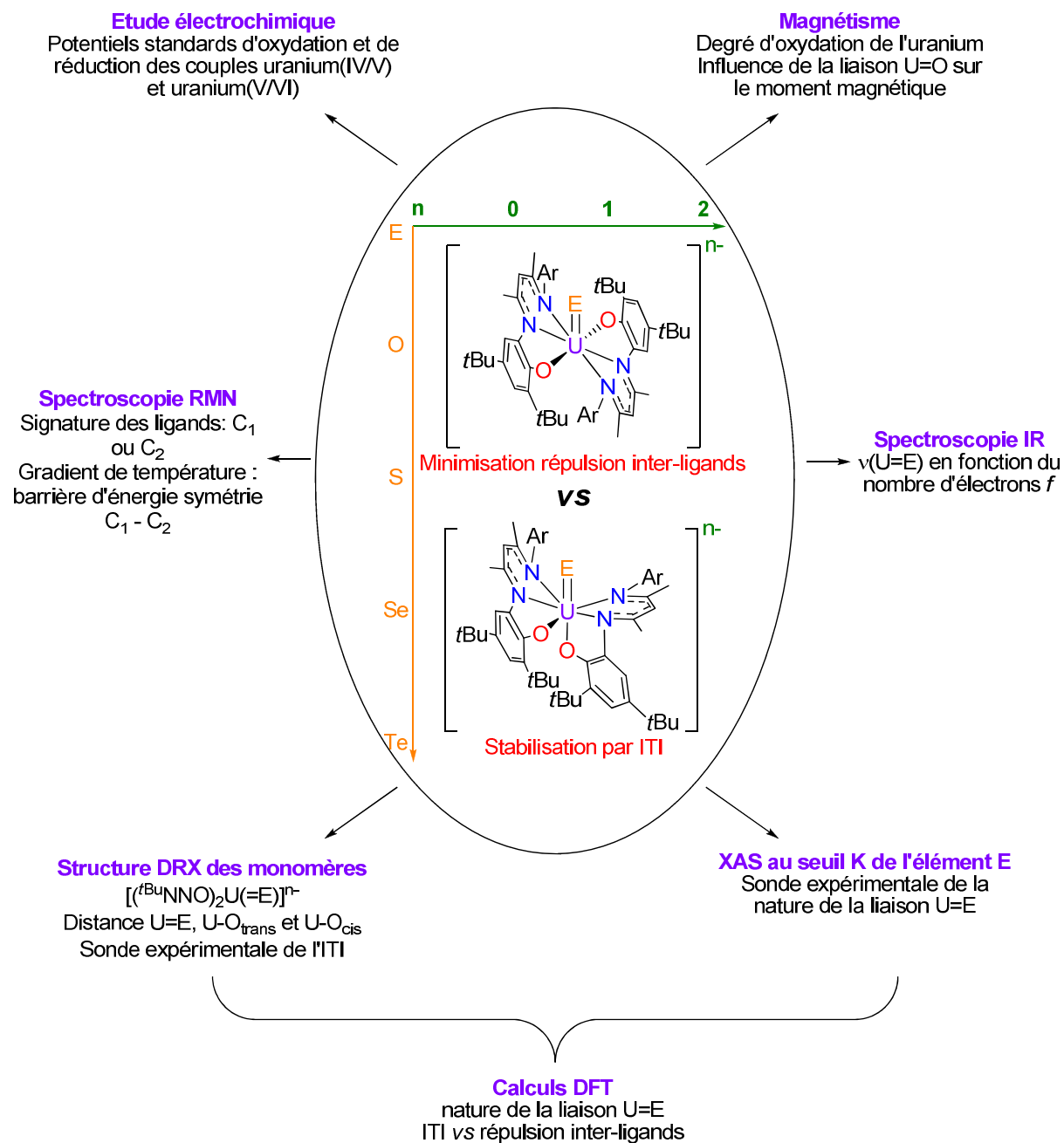


figure 89 : Approche diagonale de la formation des composés $[(t\text{BuNNO})_2\text{U}(=\text{E})]^{n-}$

Références

- (1) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- (2) Carey, D. T.; Cope-Eatough, E. K.; Vilaplana-Mafé, E.; Mair, F. S.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E.; Woods, R. J. *Dalton Trans.* **2003**, 1083–1093.
- (3) Neculai, D.; Roesky, H. W.; Neculai, A. M.; Magull, J.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 47–52.
- (4) Yao, S.; Driess, M. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 276–287.
- (5) Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 905–914.
- (6) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, 16, 1514–1516.
- (7) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229–3238.
- (8) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. *Science* **2007**, 318, 1754–1757.
- (9) Vidjayacoumar, B.; Emslie, D. J. H.; Clendenning, S. B.; Blackwell, J. M.; Britten, J. F.; Rheingold, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4844–4853.
- (10) Sarish, S. P.; Nembenna, S.; Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 157–170.
- (11) Bertrand, J. A.; Helm, F. T.; Carpenter, L. J. *Inorganica Chim. Acta* **1974**, 9, 69–75.
- (12) Yu, X.; Chen, S.-J.; Wang, X.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2009**, 28, 4269–4275.
- (13) Takaichi, J.; Ohkubo, K.; Sugimoto, H.; Nakano, M.; Usa, D.; Maekawa, H.; Fujieda, N.; Nishiwaki, N.; Seki, S.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2438–2444.
- (14) Balaghi, S. E.; Safaei, E.; Chiang, L.; Wong, E. W. Y.; Savard, D.; Clarke, R. M.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6829.
- (15) Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1538–1547.
- (16) Ventelon, L.; Lescop, C.; Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Leverd, P. C.; Lance, M.; Nierlich, M. *Chem. Commun.* **1999**, 659–660.
- (17) Brown, J. L.; Fortier, S.; Lewis, R. A.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15468–15475.

Partie expérimentale

I Considérations générales

I.1 Matériel

Toutes les manipulations et les expériences ont été réalisées sous argon (Airgaz, qualité U) ou sous pression réduite, en utilisant des montages en verre connectés directement à une rampe à vide-argon. Les connexions sur la rampe sont assurées par des rodages en verre, enduits de graisse à vide (Apiezon H ou Dow Corning, high vacuum grease), et en métal, afin de minimiser les risques d'entrées d'air. L'étanchéité du montage réactionnel est garantie par des joints Solv-seals (9 mm Solv-seals joint Andrews Glass)¹ possédant un corps en téflon et des joints en caoutchouc butyle. Ce système évite également toute contamination des produits par de la graisse à vide comme cela peut être le cas avec la technique des tubes de Schlenk. Les boîtes à gants (mBraun LabMaster DP) contiennent une atmosphère d'argon recyclée et purifiée en permanence par passage sur une charge (tamis + BTS) absorbant les traces d'eau et de dioxygène (< 1 ppm d'O₂). Les tubes de RMN (J. Young)² sont équipés d'un bouchon étanche en téflon ($\varnothing = 5$ mm). Lors des réactions en tube de RMN, l'agitation de la solution est assurée en plongeant l'extrémité du tube dans une cuve à ultrasons (Ney) de puissance 80 watts et de fréquence 40 kHz, ou par rotation du tube autour d'un axe au moyen d'un moteur électrique (3 tours par minutes). Toute verrerie employée pour des réactions chimiques est préalablement dûment lavée et séchée dans une étuve à 120 °C pendant une nuit. Les matériels plastiques (bouchons, joints, barreaux aimantés) sont séchés dans une étuve à 65 °C pendant une nuit avant utilisation.

I.2 Solvants

Les solvants (Sigma-Aldrich et Fluka, Riedel-de Haën, Merck, Janssen, Carlo Erba ou Acros) anhydres sont stockés sous pression réduite sur les réactifs adéquats afin d'éliminer toute trace d'eau et de dioxygène. Le THF, l'Et₂O, le DME, le TMS₂O, le TMEDA, le *n*-pentane, l'hexane, l'*isooctane* et le toluène sont conservés sur un mélange sodium-benzophénone (la benzophénone joue le rôle d'indicateur coloré et permet de contrôler l'absence d'eau); la pyridine sur sodium; l'acétonitrile sur KH; le dichlorométhane sur CaH₂. Ils sont distillés avant toute utilisation. L'acétate d'éthyle (Acros) est utilisé sans autre purification.

Les solvants deutérés (Eurisotop) sont également séchés et distillés pour éliminer toute trace d'eau. Le THF et le benzène sont séchés plusieurs jours sur sodium-benzophénone; le CD₂Cl₂ sur CaH₂; la pyridine sur sodium. Les solvants distillés sont conservés dans des fioles sous argon en boîte à gants.

Le tamis moléculaire 4 Å (Aldrich) est séché à 250 °C sous pression réduite pendant 48 h avant d'être stocké sous argon et utilisé.

I.3 Réactifs

I.3.1 Commerciaux et dérivés

Les composés benzophénone, sodium, potassium, 2-amino-4-(*tert*-butyl)phénol (**1a**, chap. 2), 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone, NaBH₄, NH₄OH (28-30% en masse), 2,6-

diisopropylaniline, acétylacétone, acide *paratoluènesulfonique* monohydrate, acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, sel de Meerwein Et_3OBF_4 , TMSOTf , EtOTf , MeI , EtI , NEt_3 , TMSCl , Cérite[®], $n\text{BuLi}$ (1.6 M dans un mélange d'hexanes), MeLi (Aldrich, 1.6 M dans Et_2O), KH (stabilisé dans une huile hydrocarbonée), 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione, ZrCl_4 , LaCl_3 , CeCl_3 , YbCl_3 , éther couronne 18-C-6, cryptand [2,2,2], OPPh_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, oxyde de pyridine, Me_3NO , TEMPO, I_2 , 1,2-diiodoéthane, C_2Cl_6 , TlBPh_4 , AgOTf , AgI , S_8 , graphite, PPh_4I , AgNO_2 , anhydride triflique, sont commerciaux (Sigma-Aldrich, VWR, Fluka). Les réactifs liquides, outre le $n\text{BuLi}$ utilisé tel quel, sont dégazés, éventuellement distillés et stockés sous argon en présence de tamis moléculaire, tandis que les solides sont séchés sous vide pendant 12 h avant stockage sous argon, sauf indications ci-dessous.

La triéthylamine est séchée sur CaH_2 , distillée et stockée sur tamis moléculaire. Le méthyllithium a été isolé à l'état de poudre blanche après évaporation des solvants sous pression réduite et conservé sous argon. L'oxyde de pyridine est purifié par sublimation avant stockage sous argon. Le KH est séparé de son huile stabilisante par lavages successifs au pentane, puis filtration et finalement stocké sous argon.

Le KC_8 est synthétisé par insertion du potassium dans le graphite par chauffage intense du mélange de solides. La cétoénamine **6** est synthétisée selon la procédure décrite dans la littérature.³

1.3.2 Dérivés d'actinides

Attention ! Le thorium naturel (isotope principal ^{232}Th) est un élément émetteur de particules α (4.012 MeV) avec un temps de demi-vie de 1.41×10^{10} ans et l'uranium appauvri (isotope principal ^{238}U) est un élément faiblement émetteur de particules α (4.197 MeV) avec un temps de demi-vie de 10^9 ans; leur manipulation nécessite l'emploi de matériel adapté (sorbonnes à atmosphère contrôlée, boîtes à gants sous atmosphère inerte).

UO_3 , UO_2 , les tournures d'uranium métallique, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{ThCl}_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ ont été fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. UCl_4 ,⁴ $\text{U}(\text{OTf})_4$,⁵ $\text{UI}_4(1,4\text{-dioxane})_2$,⁶ $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$,⁷ $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$,⁸ $\text{UI}_3(1,4\text{-dioxane})_{1.5}$,⁶ $\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{OSMe}_2)$ ⁹ et $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ ¹⁰ sont synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature.

1.4 Techniques de caractérisation

1.4.1 Spectroscopie RMN

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 200 à 23°C dans le tétrahydrofurane deutéré ($\text{THF-}d_8$), le benzène deutéré (C_6D_6), la pyridine deutérée ($\text{py-}d_5$) ou le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane et une valeur positive correspond à un déplacement vers les champs faibles. Les constantes de couplages sont données en Hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres de RMN : s (singulet) ; d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), l (large)...

I.4.2 Diffraction des rayons X

Sauf mention spéciale ci-après, les structures cristallines ont été résolues par le Dr. P. Thuéry (Laboratoire de Cristallographie du SIS2M/LCCEf). Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant une source monochromatique dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile « Paratone » (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à la température de 100(2) ou 150(2) K, au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de dix images (balayage en φ , pas de 2°) et affinés ensuite sur l'ensemble des réflexions. Durant la collecte des données, une combinaison de balayages en φ et ω a été effectuée.¹¹ Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.¹² Les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.¹² Les structures ont été résolues par méthodes directes ou par interprétation de la fonction de Patterson avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur F^2 (matrice complète) avec SHELXL-97.¹³ Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropes à l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été introduits en positions idéales et contraints à suivre les atomes auxquels ils sont liés, avec un paramètre thermique isotrope égal à 1,2 (CH, CH₂) ou 1,5 (CH₃) fois celui de l'atome de carbone correspondant. Les dessins ont été réalisés au moyen du programme ORTEP-3.¹⁴

La structure du composé **19b** (chap. 2) a été résolue par le Dr. X. Le Goff (Laboratoire Hétéroéléments et Coordination, Ecole Polytechnique, Palaiseau). Les données pour ce composé ont été enregistrées à 150,0(1) K sur un diffractomètre Bruker SMART équipé d'un détecteur bidimensionnel APEX CCD et utilisant une source Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les données ont été traitées au moyen du programme SAINT et les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SADABS.¹⁵ Les étapes suivantes de la résolution et de l'affinement sont analogues à celles décrites ci-dessus.

I.4.3 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Bruker optics Vertex 70. Les échantillons solides ont été dispersés dans une goutte de Nujol entre deux cellules rondes de KBr. Le Nujol (Sigma-Aldrich) a été placé sous un courant d'argon pendant 2 h, séché sous vide pendant 48 h à 80 °C, et conservé sur tamis moléculaire sous argon). L'échantillon est conservé sous argon jusqu'au moment des mesures.

I.4.4 Analyses élémentaires

Les microanalyses des composés non sensibles à l'air et à l'humidité ont été effectuées au Service de Microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette, les autres étant réalisées par Analytische Laboratorien GmbH (D-51789 Lindlar, Allemagne) et par Medac Ltd. (Alpha 319 – Chobham business centre – Chertsey road – Chobham, Surrey – United Kingdom).

I.4.5 Chromatographie en phase gaz / Spectrométrie de masse

Les données chromatographiques et les spectres de masse ont été collectés par le chromatographe/spectromètre de masse Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas équipé d'une colonne capillaire en gel de silice Supelco SLBTM-ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), l'hélium étant le gaz vecteur.

I.4.6 Détails théoriques

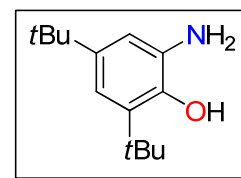
L'ensemble des calculs ont été réalisés au niveau DFT en utilisant la suite logicielle Gaussian 09.¹⁶ L'analyse des populations a été effectuée suivant la méthode NBO.¹⁷ Les logiciels Gaussview et Chemcraft ont permis la visualisation des résultats.

II Modes opératoires

II.1 Modes opératoires du chapitre 2

Synthèse de 1b

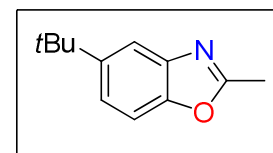
La procédure précédemment décrite dans la littérature ³ a été modifiée comme suit : dans un bécher de 2.0 L a été pesé du 3,5-di-*tert*-butylcyclohexa-3,5-diene-1,2-dione (16,6 g, 150 mmol), dissout dans du méthanol (425 mL). Un excès d'hydroxyde d'ammonium aqueux (143 mL, 28-30 % NH₃) change la couleur de la solution de rouge à jaune-noir. Après 15 min d'agitation à la température ambiante, du borohydrure de sodium (6,7 g, 177 mmol) a été doucement ajouté au mélange réactionnel, lequel devient jaune-vert avec dégagement de dihydrogène gazeux. Après 15 min d'agitation, la solution a été diluée à l'aide de 1,0 L d'eau distillée, faisant précipiter un solide jaune-vert abondant, lequel a été filtré puis dissout dans un minimum d'éther diéthylique (50 mL). Après extraction de la phase aqueuse (2 x 25 mL), les fractions organiques ont été recombinaées, séchées sur sulfate de magnésium anhydre, puis filtrées et les solvants ont été évaporés sous pression réduite. En boîte à gants, le solide vert a été lavé à l'aide de pentane (100 mL) et le solide jaune clair ainsi obtenu filtré puis séché sous pression réduite, produisant **1b** sous la forme d'une poudre jaune pâle (13,6 g, 82 %).



RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 1,32 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,57 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,20 (l, 2H, NH); 6,06 (l, 1H, OH); 6,52 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,15 ppm (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H).

Synthèse de 2a

3a (150 mg, 0,606 mmol), de l'acide paratoluènesulfonique monohydrate (1,1 mg, 1 mol%) et du toluène ont été mélangés dans un ballon de 125 mL. La solution a été agitée à 90 °C pendant 12 h et l'acétone formée au cours de la réaction a été évaporée sous pression réduite, produisant le benzoxazole **2a** quantitativement.

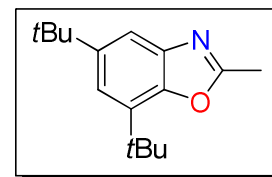


RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 1,21 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,10 (s, 3H, CH₃); 7,16 (m, 2H, Ar-H); 7,85 ppm (s, 1H, Ar-H); **RMN ¹³C** (C₆D₆, 298 K) : δ 14,0 (s, CH₃); 31,8 (s, C(CH₃)₃); 34,8(s,

$C(CH_3)_3$; 109,5 (s, Ar); 116,8 (s, Ar); 122,2 (s, Ar); 147,5 (s, Ar); 149,7 (s, Ar); 163,9 ppm (s, C=N); **GC/MS** : EI (m/z) : 189 (M^+ , 21), 174 (100), 146 (24), 133 (26).

Synthèse de **2b**

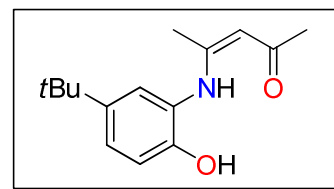
3b (185 mg, 0,606 mmol), de l'acide *paratoluènesulfonique* monohydrate (1,1 mg, 1 mol%) et du toluène ont été mélangés dans un ballon de 125 mL. La solution a été agitée à 90 °C pendant 2 j et l'acétone formée au cours de la réaction a été évaporée sous pression réduite, produisant le benzoxazole **2b** quantitativement.



RMN 1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,29 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,48 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 2,14 (s, 3H, CH_3); 7,37 (s, 1H, Ar-H); 7,78 ppm (s, 1H, Ar-H).

Synthèse de **3a**

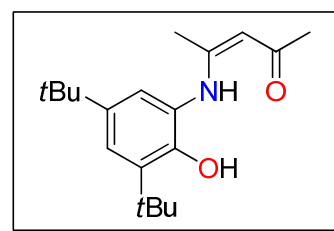
De l'acétylacétone (1,7 mL, 17 mmol), du 2-amino-4-*tert*butylphénol **1a** (1,0 g, 6.1 mmol) et du THF (10 mL) ont été mélangés dans un ballon de 100 mL protégé de la lumière. La solution a été agitée pendant une journée à la température ambiante. Le solvant et l'excès d'acétylacétone ont été évaporés sous pression réduite à 50 °C. Du pentane (50 mL) a été ajouté au solide jaune clair ainsi obtenu et la suspension a été immergée dans un bain d'ultrasons (80 W, 40 kHz) pendant 10 min, produisant un solide blanc en suspension dans une solution brune. Le solide, filtré puis lavé avec du pentane (10 mL) froid (−40 °C) et finalement séché sous pression réduite produit **3a** sous forme d'une poudre blanche (0,96 g, 63 %). Des cristaux incolores de **3a** ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **3a** dans le THF.



RMN 1H (CD_2Cl_2 , 298 K) : δ 1,26 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,82 (s, 3H, α - CH_3); 2,04 (s, 3H, α - CH_3); 5,19 (s, 1H, β -CH); 6,88 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,04 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,21 (dd, $J = 2,0$ Hz, 8,0 Hz, 1H, Ar-H); 8,16 (s, 1H, OH); 11,7 ppm (s, 1H, NH); **RMN ^{13}C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 19,3 (s, α - CH_3); 28,7 (s, α - CH_3); 31,6 (s, $C(CH_3)_3$); 34,4 (s, $C(CH_3)_3$); 97,0 (s, β -CH); 116,4 (s, Ar); 124,4 (s, Ar); 124,7 (s, Ar); 126,6 (s, Ar); 142,8 (s, Ar); 150,6 (s, Ar); 161,7 (s, C-NH); 194,8 ppm (s, C=O).

Synthèse de **3b**

De l'acétylacétone (3,7 mL, 36 mmol), du 2-amino-4,6-di-*tert*butylphénol **1b** (4,0 g, 18 mmol) et du THF (20 mL) ont été mélangés dans un ballon de 100 mL protégé de la lumière. La solution a été agitée pendant une journée à la température ambiante. Le solvant et l'excès d'acétylacétone ont été évaporés sous pression réduite à 50 °C. Du pentane (50 mL) a été ajouté au solide jaune clair ainsi obtenu et la suspension a été immergée dans un bain d'ultrasons (80 W, 40 kHz) pendant 10 min, produisant un solide blanc en suspension dans une solution brune. Le solide, filtré puis lavé avec du pentane (10

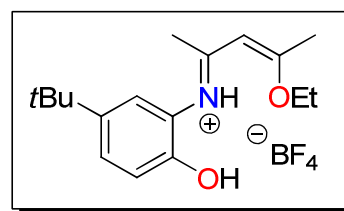


mL) froid (−40 °C) et finalement séché sous pression réduite produit **3b** sous forme d'une poudre blanche (4,4 g, 80 %). Des cristaux incolores de **3b** ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **3b** dans le THF.

Analyses élémentaires pour C₁₉H₂₉NO₂ : C, 75,21; H, 9,63; N, 4,62; Trouvé : C 74,87; H, 9,72; N, 4,78; **RMN** ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 1,18 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,52 (s, 3H, α-CH₃); 1,58 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,01 (s, 3H, α-CH₃); 4,95 (s, 1H, β-CH); 6,79 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,41 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 8,19 (s, 1H, OH); 11,9 ppm (s, 1H, NH); **RMN** ¹³C (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 19,7 (s, α-CH₃); 28,7 (s, α-CH₃); 29,7 (s, C(CH₃)₃); 31,7 (s, C(CH₃)₃); 34,5 (s, C(CH₃)₃); 35,5 (s, C(CH₃)₃); 97,3 (s, β-CH); 123,2 (s, Ar); 123,4 (s, Ar); 125,6 (s, Ar); 137,2 (s, Ar); 142,0 (s, Ar); 149,6 (s, Ar); 164,2 (s, C-NH); 196,2 ppm (s, C=O).

Synthèse de [4a][BF₄]

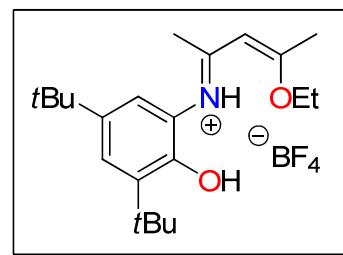
3a (500 mg, 2,02 mmol) et du tétrafluoroborate de triéthylxonium (384 mg, 2,02 mmol) ont été pesés dans un ballon de 25 mL et séchés sous pression réduite pendant 30 min avant l'ajout de dichlorométhane (1 mL). Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à température ambiante pour générer *in situ* l'intermédiaire cationique *O*-alkylé [4a][BF₄], tout de suite utilisé pour la synthèse de **2a** et [5][BF₄].



RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 1,28 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,51 (t, *J* = 8,0 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 2,38 (s, 6H, α-CH₃); 4,51 (q, *J* = 6,0 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 5,63 (s, 1H, β-CH); 7,08-7,38 (m, 3H, Ar-H); 7,80 (l s, 1H, OH); 11,2 ppm (s, 1H, NH); **RMN** ¹³C (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 14,8 (s, OCH₂CH₃); 20,7 (s, α-CH₃); 21,8 (s, α-CH₃); 31,3 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 69,5 (s, OCH₂CH₃); 101,0 (s, β-CH); 117,0 (s, Ar); 122,1 (s, Ar); 122,3 (s, Ar); 128,3 (s, Ar); 144,1 (s, Ar); 148,2 (s, Ar); 175,4 (s, C=N); 181,0 ppm (s, C=O).

Synthèse de [4b][BF₄]

3b (5,62 g, 21,7 mmol) et du tétrafluoroborate de triéthylxonium (4,12 g, 21,7 mmol) ont été pesés dans un ballon de 500 mL et séchés sous pression réduite pendant 30 min avant l'ajout de dichlorométhane (13 mL). Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à température ambiante pour générer *in situ* l'intermédiaire cationique *O*-alkylé [4b][BF₄], tout de suite utilisé pour la synthèse de **2b** et [5][BF₄].

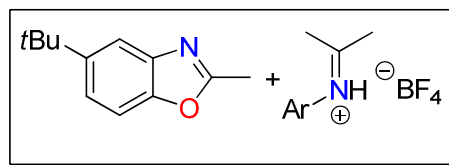


RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 1,29 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,38 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,46 (t, *J* = 8,0 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 2,24 (s, 3H, α-CH₃); 2,38 (s, 3H, α-CH₃); 4,53 (q, *J* = 8,0 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 5,68 (s, 1H, β-CH); 6,76 (l, 1H, OH); 6,97 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,42 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 10,9 ppm (l, 1H, NH); **RMN** ¹³C (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 14,8 (s, OCH₂CH₃); 21,0 (s, α-CH₃); 21,7 (s, α-CH₃); 29,7 (s, C(CH₃)₃); 30,1 (s, C(CH₃)₃); 34,8 (s, C(CH₃)₃); 35,7

(s, $C(CH_3)_3$); 69,6 (s, OCH_2CH_3); 101,1 (s, β -CH); 120,7 (s, Ar); 124,4 (s, Ar); 126,0 (s, Ar); 140,1 (s, Ar); 144,2 (s, Ar); 147,4 (s, Ar); 177,9 (s, $C=N$); 182,6 ppm (s, $C=O$).

Synthèse de **2a** et **[5][BF₄]**

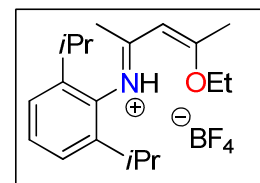
La 2,6-diisopropylaniline (19,7 μ L, 0.104 mmol) est ajoutée à l'intermédiaire cationique **[4a][BF₄]** en solution dans le dichlorométhane. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 j à 60 °C, le solvant, l'éthanol et l'éther diéthylique générés étant par la suite évaporés sous pression réduite. Du toluène (2 mL) et du dichlorométhane (2 mL) ont ensuite été ajoutés sur le brut réactionnel, deux phases non miscibles apparaissant alors. Celle contenant le dichlorométhane dissout majoritairement **[5][BF₄]**, tandis que **2a** est prédominant dans la phase toluénique surnageante. La comparaison des spectres RMN ^{13}C des deux différentes phases permet l'identification de tous les composés présents en solution.



RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 298 K) (brut réactionnel) : δ 14,6 (s, CH_3 , **2a**); 15,4 (s, Et_2O); 18,4 (s, $EtOH$); 23,1 (s, $CH(CH_3)_2$, **[5][BF₄]**); 24,1 (s, CH_3 , **[5][BF₄]**); 26,1 (s, CH_3 , **[5][BF₄]**); 29,1 (s, $CH(CH_3)_2$, **[5][BF₄]**); 31,4 (s, $CH(CH_3)_2$, **[5][BF₄]**); 31,9 (s, $C(CH_3)_3$, **2a**); 35,1 (s, $C(CH_3)_3$, **2a**); 58,4 (s, $EtOH$); 66,0 (s, Et_2O); 109,7 (s, Ar, **2a**); 115,9 (s, Ar, **2a**); 122,6 (s, Ar, **2a**); 125,3 (s, Ar, **[5][BF₄]**); 130,4 (s, Ar, **[5][BF₄]**); 131,8 (s, Ar, **[5][BF₄]**); 141,4 (s, Ar, **2a**); 143,6 (s, Ar, **[5][BF₄]**); 148,1 (s, Ar, **2a**); 149,3 (s, Ar, **2a**); 164,7 (s, $C=N$, **2a**); 197,6 ppm (s, $C=N^+$, **[5][BF₄]**).

Synthèse de **[7][BF₄]**

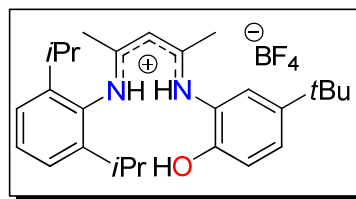
La cétoénamine **6** (5,62 g, 21,7 mmol) est ajoutée au tétrafluoroborate de triéthylxonium (4,12 g, 21,7 mmol) dans un ballon de 500 mL, avant d'être préséchés sous pression réduite pendant 15 min. Du dichlorométhane (13 mL) est ajouté à la seringue, le mélange réactionnel étant alors agité pendant 1 h à la température ambiante, générant *in situ* l'intermédiaire cationique *O*-alkylé **[7][BF₄]**, directement utilisé pour générer **[8a,b][BF₄]** par la suite. Après évaporation du solvant d'un aliquot du brut réactionnel et solubilisation dans une faible quantité de THF, une lente diffusion de pentane dans cette solution a permis l'obtention de monocristaux analysables par diffraction des rayons X.



RMN 1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,13-1,20 (m, 9H, $CH(CH_3)_2$, OCH_2CH_3); 1,30 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,94 (s, 3H, α - CH_3); 2,03 (s, 3H, α - CH_3); 2,97 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$); 4,07 (q, $J = 6,0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3); 6,30 (s, 1H, β -CH); 7,12-7,36 (m, 3H, Ar-H); 11,2 ppm (s, 1H, NH); **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 14,8 (s, OCH_2CH_3); 20,6 (s, α - CH_3); 20,9 (s, α - CH_3); 22,7 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,0 (s, $CH(CH_3)_2$); 29,0 ($CH(CH_3)_2$); 68,9 (s, OCH_2CH_3); 100,2 (s, β -CH); 124,7 (s, Ar); 130,5 (s, Ar); 130,9 (s, Ar); 144,7 (s, Ar); 178,8 (s, $C=N$); 182,7 ppm (s, $C=O$).

Synthèse de **[8a][BF₄]**

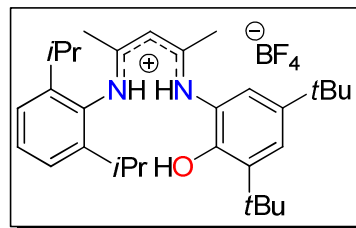
Après évaporation du dichlorométhane et l'obtention de l'intermédiaire cationique **[7][BF₄]** (21,7 mmol) sous forme d'une mousse blanchâtre, **1a** (3,76 g, 22,8 mmol) puis du THF (13mL) ont été ajoutés au mélange réactionnel. Après 30 min de forte agitation à la température ambiante, au cours desquelles la suspension jaune s'est dissoute au bout de quelques minutes, le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide ainsi obtenu séché pendant 12 h, produisant une nouvelle mousse blanchâtre. Du pentane (150 mL) est alors condensé dans le ballon, lequel est alors immergé dans un bain d'ultrasons (80 W, 40 kHz) pendant 90 min, générant une poudre blanche en suspension dans une solution jaune, laquelle est filtrée sous atmosphère inerte. Le solide est réintroduit dans le ballon et de l'éther diéthylique (100 mL) y est introduit, la suspension obtenue étant alors agitée pendant plusieurs heures avant d'être filtrée. Le solide est finalement lavé par de l'éther diéthylique (20 mL) et du pentane (1 x 20 mL) froids (−40 °C), générant **[8a][BF₄]** sous la forme d'une poudre blanc-crème (9,16 g, 85 %). Des cristaux incolores de **[8a][BF₄]** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du composé dans le THF.



Analyses élémentaires pour C₂₇H₃₉BF₄N₂O : C, 65,59; H, 7,95; N, 5,67; Trouvé : C, 65,05; H, 7,98; N, 5,60. **RMN ¹H** (THF-d₈, 298 K) : δ 1,02 (d, *J* = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,09 (d, *J* = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,13 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,63 (s, 3H, α-CH₃); 2,72 (s, 3H, α-CH₃); 2,80 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 4,67 (s, 1H, β-CH); 6,58 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, Ar-H); 6,81 (s, 1H, Ar-H); 7,03-7,28 (m, 4H, Ar-H); 8,13 (s, 1H, OH); 9,44 ppm (s, 2H, NH); **RMN ¹³C** (THF-d₈, 298 K) : δ 21,9 (s, α-CH₃); 23,4 (s, α-CH₃); 24,4 (s, CH(CH₃)₂); 28,9 (s, CH(CH₃)₂); 31,5 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 92,2 (s, β-CH); 117,0 (s, Ar); 117,1 (s, Ar); 123,2 (s, Ar); 124,4 (s, Ar); 127,2 (s, Ar); 129,8 (s, Ar); 132,3 (s, Ar); 143,2 (s, Ar); 146,1 (s, Ar); 150,5 (s, C-OH); 172,0 (s, C=NH); 172,4 ppm (s, C=NH).

Synthèse de **[8b][BF₄]**

Le même protocole opératoire utilisé pour la synthèse de **[8a][BF₄]** a été adopté en remplaçant **1a** par **1b** (5,05 g, 22,8 mmol), générant *in fine* **[8b][BF₄]** sous forme d'une poudre blanc-crème (9,30 g, 85 %). **[8b][BF₄]**•2THF cristallise selon le même procédé que son analogue R = H.

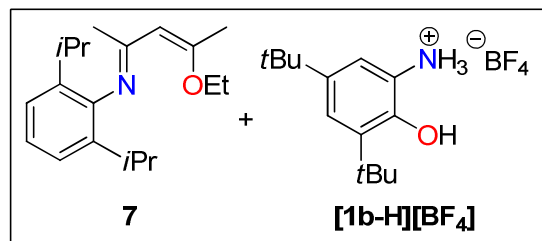


Analyses élémentaires pour C₃₁H₄₇BF₄N₂O : C, 67,63; H, 8,61; N, 5,09; Trouvé : C 66,67; H, 8,68; N, 4,82. La concordance faible pour le carbone a été obtenue de manière répétée sur trois échantillons différents, y compris sur des cristaux isolés et malgré la présence d'un agent de combustion. **RMN ¹H** (THF-d₈, 298 K) : δ 1,01 (d, *J* = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,07 (d, *J* = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,12 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,26 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,71 (s, 3H, α-CH₃); 2,77 (s, 3H, α-CH₃); 2,84 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 4,83 (s, 1H, β-CH); 6,66 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,01-7,14 (m, 4H, Ar-H); 7,61 (s, 1H, OH); 9,36 (s, 1H, NH); 9,49 ppm (s, 1H, NH); **RMN ¹³C** (THF-d₈, 298 K) : δ 22,6 (s, α-CH₃); 23,5 (s, α-CH₃); 23,9 (s, CH(CH₃)₂); 24,2 (s, CH(CH₃)₂); 29,0 (s, CH(CH₃)₂); 29,9 (s, C(CH₃)₃); 31,6 (s,

$C(CH_3)_3$; 34,6 (s, $C(CH_3)_3$); 35,7 (s, $C(CH_3)_3$); 91,7 (s, β -CH); 121,8 (s, Ar); 123,9 (s, Ar); 124,6 (s, Ar); 124,7 (s, Ar); 130,1 (s, Ar); 132,0 (s, Ar); 138,6 (s, Ar); 142,4 (s, Ar); 146,1 (s, Ar); 149,0 (s, C-OH); 173,0 (s, C-NH); 173,4 ppm (s, C-NH).

Synthèse de **7** et **[1b-H][BF₄]**

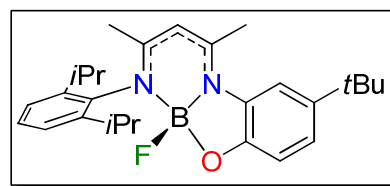
7 et **[1b-H][BF₄]** sont formés majoritairement par rapport à **[8b][BF₄]** en suivant le précédent protocole opératoire modifié comme suit : à une solution de **[7][BF₄]** (0,15 mol.L⁻¹) dans le dichlorométhane est ajouté l'aminophénol **1b** (179 mg, 0,81 mmol) en solution dans le dichlorométhane (1 mL). Après 12 h d'agitation à la température ambiante, le même traitement que pour **[8b][BF₄]** est adopté. La poudre blanc-crème obtenue est analysée dans le THF-*d*₈ dans lequel elle est peu stable dans le temps.



RMN ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 1,20 (m, 24 H, $C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)_2$); 1,73 (t, $J = 6,0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3); 2,24 (s, 3H, α -CH₃); 2,32 (s, 3H, α -CH₃); 2,90 (m, 8H, 2 x $CH(CH_3)_2$ + $CH(CH_3)_2$); 4,46 (q, $J = 6,0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3); 7,33 (m, 5H, Ar-H); 10,9 (l, 1H, OH); 12,8 ppm (l, H labile, NH_3^+).

Synthèse de **9a**

[8a][BF₄] (2,15 g, 4,35 mmol) a été ajouté à du MeLi sec (335 mg, 15,2 mmol) dans un ballon de 50 mL. La condensation d'éther diéthylique (10 mL) a produit une suspension blanche dans une solution jaune qui a été agitée pendant 1 h avant d'être stockée sous atmosphère inerte durant une semaine. Après évaporation du solvant, du THF (30 mL) est additionné et la suspension est agitée pendant quelques minutes, pour être finalement centrifugée. Le surnageant orangé est alors transféré dans un ballon avant d'évaporer le solvant sous pression réduite, produisant **9a** comme une poudre jaune (1,20 g, 64 %), stable à l'eau et à l'air. Des aiguilles jaunes de **9a** ont été obtenues par lente évaporation d'une solution de **9a** dans l'acétonitrile.

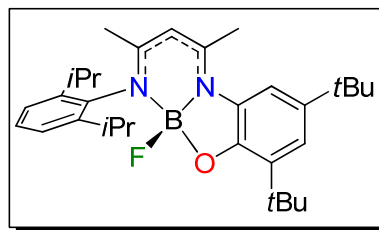


Analyses élémentaires pour $C_{27}H_{36}BFN_2O$: C, 74,65; H, 8,35; N, 6,45; Trouvé : C, 74,49; H, 8,35; N, 6,37; **RMN ¹H** (THF-*d*₈, 298 K) : δ 1,07 (d, $J = 4,0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$); 1,10 (d, $J = 4,0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$); 1,42 (*pseudo*-t, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,50 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 2,06 (s, 3H, α -CH₃); 2,32 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$); 2,81 (s, 3H, α -CH₃); 3,50 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$); 5,78 (s, 1H, β -CH); 6,84 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,22 (dd, $J = 8,0$ Hz, 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,31 (*pseudo*-t, $J = 4,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,45 (s, 1H, Ar-H); 7,48 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,64 ppm (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); **RMN ¹³C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 20,6 (s, α -CH₃); 21,2 (s, α -CH₃); 23,8 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,0 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,6 (s, $CH(CH_3)_2$); 25,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 26,0 (s, $CH(CH_3)_2$); 28,8 (s, $CH(CH_3)_2$); 31,9 (s, $C(CH_3)_3$); 34,5 (s, $C(CH_3)_3$); 99,9 (s, β -CH); 112,8 (s, Ar); 113,7 (s, Ar); 123,2 (s, Ar); 124,1 (s, Ar); 124,7 (s, Ar); 133,5 (s, Ar); 136,6 (s,

Ar); 141,2 (s, Ar); 145,6 (s, Ar); 146,6 (s, Ar); 153,0 (s, C–O); 156,7 (s, C=N); 161,3 ppm (s, C=N); **MS**: EI(m/z): 434 (M^+ , 24), 419 (22); 230 (60), 202 (100).

Synthèse de **9b**

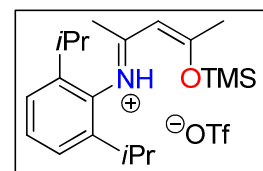
Sur une suspension contenant [**8b**][**BF**₄] (821 mg, 1,49 mmol) dans l'éther diéthylique (15 mL) dans un ballon bicol de 50 mL est lentement additionné à –78 °C sous un flux d'argon du *n*BuLi en solution dans un mélange d'hexanes (1,6 M, 2,80 mL, 4,47 mmol) à l'aide d'une seringue. La solution jaune passe alors transitoirement par une couleur orange intense avant de redevenir jaune lors de la remontée en température. La solution est alors agitée pendant une semaine. Après décantation du précipité blanc, un aliquot du surnageant est prélevé, le solvant évaporé sous pression réduite et analysé par RMN ¹H. **9b** a été ainsi identifié comme étant le produit majoritaire du brut réactionnel parmi d'autres produits de dégradation.



RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,86 (dd, J = 6,0 Hz, 2,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,24 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,28 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,34 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,44 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,60 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,65 (s, 3H, α -CH₃); 2,01 (s, 3H, α -CH₃); 2,88 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 3,88 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 5,20 (s, 1H, β -CH); 7,01 (dd, J = 6,0 Hz, 2,0 Hz, 1H, Ar–H); 7,16 (m, 1H, Ar–H); 7,21 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar–H); 7,24 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar–H); 7,32 ppm (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar–H).

Synthèse de [**7(TMS)**][**OTf**]

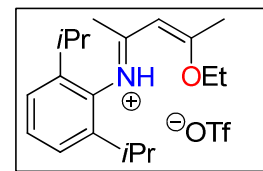
Dans un tube de RMN, à une solution de **6** (57,5 mg, 0,220 mmol) dans le dichlorométhane deutéré est ajouté à la seringue du TMSOTf (44,1 μ L, 0,240 mmol). Après 3 h d'agitation, le spectre montre la présence de [**7(TMS)**][**OTf**] parmi des sous-produits non identifiés très minoritaires.



RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 0,43 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,18 (d, J = 8,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,20 (d, J = 8,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 2,23 (s, 3H, α -CH₃); 2,29 (s, 3H, α -CH₃); 2,77 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 6,41 (s, 1H, β -CH); 7,28 (s, 1H, Ar–H); 7,31 (s, 1H, Ar–H); 7,47 (dd, J = 1,0 Hz, J = 8,0 Hz, 1H, Ar–H); 11,7 ppm (s, 1H, NH⁺).

Synthèse de [**7**][**OTf**]

Dans un tube de RMN, à une solution de **6** (58,6 mg, 0,230 mmol) dans le dichlorométhane deutéré est ajouté à la seringue du triflate d'éthyle (29,3 μ L, 0,230 mmol). Après 1 h d'agitation, le spectre révèle la formation de [**7**][**OTf**] parmi des sous-produits non identifiés minoritaires.

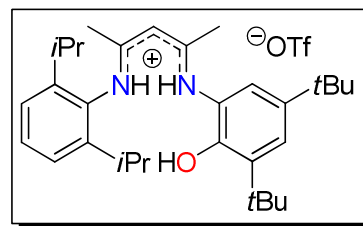


RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K): δ 1,16 (d, J = 8,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,19 (d, J = 8,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,41 (t, J = 8,0 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 2,20 (s, 3H, α -CH₃); 2,33 (s, 3H, α -CH₃); 2,80 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 4,40 (q, J = 8,0 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 6,15 (s, 1H, β -CH); 7,26 (s,

1H, Ar-H); 7,30 (s, 1H, Ar-H); 7,45 (dd, $J = 1,0$ Hz, 8,0 Hz, 1H, Ar-H); 11,3 ppm (s, 1H, NH⁺).

Synthèse de [8b][OTf]

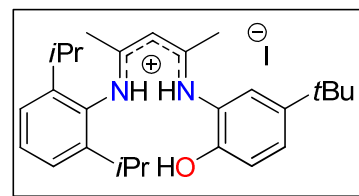
À une solution de [7(Et)][OTf], généré *in situ* dans le dichlorométhane (20 mL) à partir de **6** (387 mg, 1,49 mmol) et du triflate d'éthyle (164 µL, 1,27 mmol), est ajouté l'aminophénol **1b** (347 mg, 1,57 mmol). Le milieu réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante avant de subir le même traitement utilisé pour la synthèse de [8a,b][BF₄]. [8b][OTf] est produit sous la forme d'une poudre blanche (495 mg, 54 %).



Analyses élémentaires pour C₃₂H₄₇F₃N₂O₄S : C, 62,72; H, 7,73; N, 4,57; Trouvé : C, 62,78; H, 7,61; N, 4,54; RMN ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 0,99 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,09 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,12 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,26 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,70 (s, 3H, α-CH₃); 2,76 (s, 3H, α-CH₃); 2,86 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 4,83 (s, 1H, β-CH); 6,64 (s, 1H, Ar-H); 7,00-7,15 (m, 4H, Ar-H); 7,83 (s, 1H, OH); 9,57 (s, 1H, NH); 9,78 ppm (s, 1H, NH); RMN ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 22,4 (s, α-CH₃); 23,5 (s, α-CH₃); 24,2 (s, CH(CH₃)₂); 25,5 (s, CH(CH₃)₂); 29,0 (s, CH(CH₃)₂); 29,9 (s, C(CH₃)₃); 31,6 (s, C(CH₃)₃); 34,5 (s, C(CH₃)₃); 35,7 (s, C(CH₃)₃); 91,7 (s, β-CH); 118,5 (s, Ar); 121,8 (s, Ar); 124,5 (s, Ar); 124,6 (s, Ar); 124,9 (s, Ar); 130,0 (s, Ar); 132,0 (s, Ar); 138,5 (s, Ar); 142,3 (s, Ar); 146,0 (s, Ar); 149,1 (s, C-OH); 172,6 (s, C-NH); 172,9 ppm (s, C-NH).

Synthèse de [8a][I]

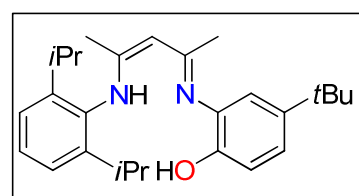
[8a][BF₄] (1,20 g, 2,43 mmol) et KI (4,03 g, 24,3 mmol) sont pesés dans un ballon et du THF (10 mL) y est ajouté. Le ballon est placé dans un bain de sonication (80 W, 40 kHz) pendant 2 h. La suspension jaune-orangée est alors filtrée, le solide lavé avec de l'éther diéthylique (2 x 30 mL), la solution éliminée par filtration et le solide finalement séché sous pression réduite, donnant [8a][I] sous forme d'une poudre jaune clair (714 mg, 55 %).



RMN ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 1,04 (m, 6H, CH(CH₃)₂); 1,14 (m, 15H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃); 2,67 (s, 3H, α-CH₃); 2,83 (m, 5H, α-CH₃, CH(CH₃)₂); 4,64 (s, 1H, β-CH); 6,64 (m, 1H, Ar-H); 6,81 (s, 1H, Ar-H); 7,03-7,28 (m, 4H, Ar-H); 8,10 (s, 1H, OH); 9,68 (s, 1H, NH); 10,2 ppm (s, 1H, NH).

Synthèse de 10a

À une suspension de [8a][BF₄] (2,76 g, 5,58 mmol) dans l'éther diéthylique (40 mL) a été lentement ajoutée à l'aide d'une seringue de la triéthylamine (0,93 mL, 6,70 mmol). La suspension, devenue instantanément jaune, est agitée pendant 1 h avant de séparer par filtration sur Célite® la solution jaune

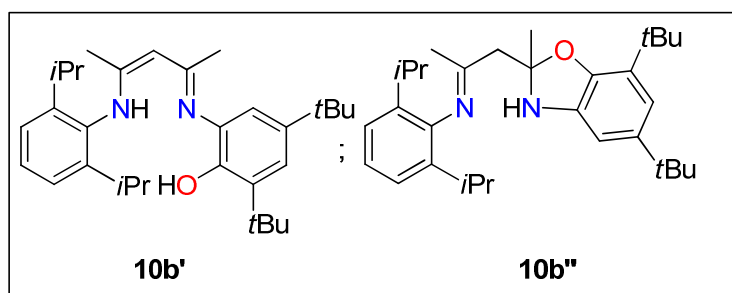


du précipité blanc correspondant au précipité de tétrafluoroborate d'ammonium, finalement lavé avec de l'éther diéthylique (3x 10 mL). Après évaporation des solvants sous pression réduite à 50 °C pendant 12 h, **10a** est obtenu sous la forme d'une huile jaune visqueuse (2,20 g, 97 %).

Analyses élémentaires pour $C_{27}H_{38}N_2O$: C, 79,76; H, 9,42; N, 6,89; Trouvé : C, 79,38; H, 9,47; N, 7,08; **RMN 1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,13 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,19 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,28 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,66 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 1,91 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 3,23 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$); 4,97 (s, 1H, $\beta-CH$); 7,04-7,22 (m, 6H, Ar-H); 9,16 ppm (l, 1H, NH); aucun signal correspondant à la résonance du noyau hydrogène du groupement OH n'a pu être identifié; **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 20,6 (s, $\alpha-CH_3$); 21,0 (s, $\alpha-CH_3$); 22,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,5 (s, $CH(CH_3)_2$); 28,8 (s, $CH(CH_3)_2$); 31,8 (s, $C(CH_3)_3$); 34,2 (s, $C(CH_3)_3$); 96,7 ($\beta-CH$); 114,9 (s, Ar); 121,3 (s, Ar); 122,6 (s, Ar); 123,6 (s, Ar); 126,5 (s, Ar); 133,2 (s, Ar); 139,7 (s, Ar); 139,7 (s, Ar); 143,0 (s, Ar); 143,1 (s, Ar); 148,0 (s, Ar); 161,4 (s, C-N); 164,7 ppm (s, C-N).

Synthèse de **10b**

À une suspension de [**8b**][BF_4] (2,31 g, 4,19 mmol) dans l'éther diéthylique (40 mL) a été lentement ajoutée à l'aide d'une seringue de la triéthylamine (0,64 L, 4,61 mmol). La suspension, devenue jaune instantanément, est agitée pendant 1 h avant de séparer par filtration sur Célite® la



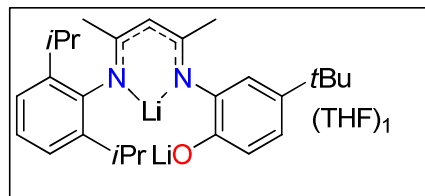
solution jaune du précipité blanc correspondant au précipité de tétrafluoroborate d'ammonium, finalement lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 10 mL). Après évaporation des solvants sous pression réduite à 50 °C pendant 12 h, **10b**, identifié comme un mélange de deux isomères (**10b'** 75 : 25 **10b''**), est obtenu sous la forme d'une huile jaune visqueuse (1,94 g, 100 %). Des cristaux de l'isomère minoritaire **10b''**· C_6D_6 analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par recristallisation du mélange dans le benzène deutéré et analysés en RMN.

Analyses élémentaires pour $C_{31}H_{46}N_2O$: C, 80,47; H, 10,02; N, 6,05; Trouvé : C, 80,18; N, 10,22; H, 5,96; **RMN 1H de **10b'**** (THF- d_8 , 298 K) : δ 1,13 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,22 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,27 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,40 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,71 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 1,87 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 3,11 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$); 5,04 (s, 1H, $\beta-CH$); 6,78 (s, 1H, OH); 6,90-7,25 (m, 5H, Ar-H); 12,1 ppm (s, 1H, NH); **RMN 1H partielle de **10b''**** (THF- d_8 , 298 K) : δ 1,36 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,64 (s, 3H, CH_3); 1,76 (s, 3H, CH_3); 5,54 ppm (s, 1H, NH); **RMN ^{13}C de **10b'**** (THF- d_8 , 298 K) : δ 20,4 (s, $\alpha-CH_3$); 21,0 (s, $\alpha-CH_3$); 23,1 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,5 (s, $CH(CH_3)_2$); 28,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 29,7 (s, $C(CH_3)_3$); 31,8 (s, $C(CH_3)_3$); 34,7 (s, $C(CH_3)_3$); 35,5 (s, $C(CH_3)_3$); 97,0 (s, $\beta-CH$); 120,8 (s, Ar); 123,2 (s, Ar); 123,5 (s, Ar); 125,5 (s, Ar); 131,9 (s, Ar); 135,7 (s, Ar); 141,5 (s, Ar); 141,6 (s, Ar); 142,5 (s, Ar); 148,3 (s, C-OH); 162,2 (s, C-NH); 163,5 ppm (s, C-NH); **RMN ^{13}C de **10b''**** (THF- d_8 , 298 K) : δ 22,8

(s, CH(CH₃)₂); 23,0 (s, CH₃); 23,4(s, CH(CH₃)₂); 23,5 (s, CH(CH₃)₂); 23,8 (s, CH(CH₃)₂); 28,4 (s, CH(CH₃)₂); 28,6 (s, CH(CH₃)₂); 28,9 (s, CH₃); 29,8 (s, C(CH₃)₃); 32,1 (s, C(CH₃)₃); 34,5 (s, C(CH₃)₃); 35,0 (s, C(CH₃)₃); 48,9 (s, CH₂-C=N); 101,1 (s, Ar); 108,4 (s, Ar); 115,1 (s, Ar); 123,6 (s, Ar); 124,1 (s, Ar); 131,0 (s, Ar); 136,6 (s, Ar); 136,7 (s, Ar); 139,1 (s, Ar); 142,5 (s, Ar); 146,5 (s, Ar); 146,7 (s, Ar); 170,1 ppm (s, C=N).

Synthèse de **11a**

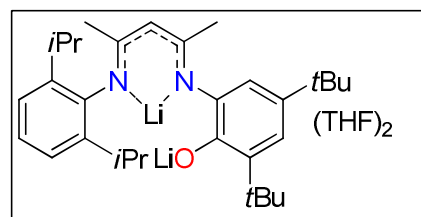
Après avoir pesé **10a** (2,20 g, 5,41 mmol) et ajouté du THF (20 mL) dans un ballon bicol de 100 mL, du *n*BuLi en solution dans un mélange d'hexanes (1,6 M, 6,80 mL, 10,8 mmol) est lentement ajouté à l'aide d'une seringue et sous flux d'argon dans le milieu réactionnel à -78 °C. Lors de la remontée en température jusqu'à la température ambiante, la couleur de la solution passe par l'orange et on observe l'apparition d'un précipité abondant. Après concentration jusqu'à un volume d'environ 10 mL, le solide a été filtré et lavé avec du pentane froid (2 x 10 mL, -40 °C) et du THF froid (5 mL, -40 °C), fournissant **11a** comme une poudre jaune (2,82 g, 93 %). Des cristaux de [**11a**]₂ ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour C₂₇H₃₆Li₂N₂O•THF : C, 75,90; H, 9,04; N, 5,71, Trouvé : C, 73,76; H, 9,54; N, 5,75; des analyses élémentaires sur plusieurs lots, même sur des cristaux, produisent toutes une mauvaise corrélation en carbone; **RMN** ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 1,22 (m, 12H, THF, 2 x CH(CH₃)₂); 1,30 (*pseudo-t*, *J* = 6,0 Hz, 12H, 2 x CH(CH₃)₂); 1,40 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,91 (s, 3H, α-CH₃); 2,18 (s, 3H, α-CH₃); (m, 2H, CH(CH₃)₂); 5,01 (s, 1H, β-CH); 6,70-7,20 ppm (m, 6H, Ar-H); **RMN** ¹³C (C₆D₆, 298 K) : δ 24,1 (s, α-CH₃); 24,4 (s, α-CH₃); 25,5 (s, CH(CH₃)₂, THF); 28,2 (s, CH(CH₃)₂); 32,2 (s, C(CH₃)₃); 34,0 (s, C(CH₃)₃); 68,2 (s, THF); 96,8 (s, β-CH); 118,8 (s, Ar); 119,1 (s, Ar); 122,0 (s, Ar); 123,2 (s, Ar); 123,4 (s, Ar); 138,1 (s, Ar); 140,9 (s, Ar); 144,8 (s, Ar); 149,7 (s, Ar); 157,9 (s, Ar); 165,2 (s, C-N); 165,3 ppm (s, C-N).

Synthèse de **11b**

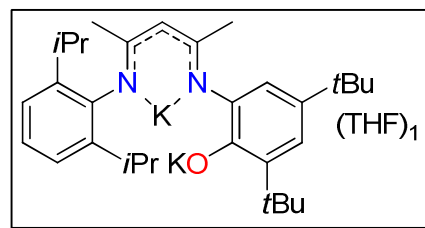
Après avoir pesé **10b** (2,50 g, 5,41 mmol) et ajouté du THF (20 mL) dans un ballon bicol de 100 mL, du *n*BuLi en solution dans un mélange d'hexane (6,80 mL, 10,8 mmol) est lentement ajouté à l'aide d'une seringue et sous flux d'argon dans le milieu réactionnel à -78 °C. Lors de la remontée en température jusqu'à la température ambiante, la couleur de la solution passe par l'orange et on observe l'apparition d'un précipité abondant. Après concentration jusqu'à un volume d'environ 10 mL, le solide a été filtré et lavé avec du pentane froid (2 x 10 mL, -40 °C) et du THF froid (5 mL, -40 °C), fournissant **11b** comme une poudre jaune (3,18 g, 85 %). Des cristaux de [**11b**]₂•pentane ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de **11b** dans le THF. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur des échantillons analysés par spectroscopie RMN dans le benzène deutéré.



Analyses élémentaires pour $C_{39}H_{60}Li_2N_2O_3 \cdot 0.5C_6H_6$: C, 76,68; H, 9,65; N, 4,26; Trouvé : C, 76,68; H, 9,62; N, 4,70; **RMN 1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,18 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,26 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,34 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,73 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,96 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 2,19 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 3,50 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$); 5,14 (s, 1H, $\beta-CH$); 6,85 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,10-7,30 ppm (m, 4H, Ar-H); **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,7 (s, $\alpha-CH_3$); 23,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,2 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,6 (s, $\alpha-CH_3$); 25,5 (s, THF); 28,2 (s, $CH(CH_3)_2$); 31,1 (s, $C(CH_3)_3$); 32,3 (s, $C(CH_3)_3$); 34,2 (s, $C(CH_3)_3$); 35,3 (s, $C(CH_3)_3$); 68,1 (s, THF); 98,0 (s, $\beta-CH$); 118,1 (s, Ar); 120,2 (s, Ar); 123,5 (s, Ar); 128,4 (s, Ar); 135,8 (s, Ar); 136,2 (s, Ar); 140,6 (s, Ar); 145,6 (s, Ar); 149,2 (s, Ar); 154,2 (s, C=O); 161,3 (s, C=N); 170,2 ppm (s, C=N).

Synthèse de **12b**

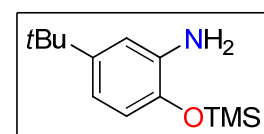
10b (950 mg, 2,05 mmol) et KH (165 mg, 4,11 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL avant de condenser à froid environ 10 mL de THF. Le milieu réactionnel est agité à -30 °C pendant 90 min sous flux léger d'argon afin d'éviter toute surpression due au dégagement de dihydrogène. Après un nouvel ajout de THF (20 mL), la solution est agitée pendant 1 h à la température ambiante, puis centrifugée pour éliminer les résidus jaunâtres nouvellement apparus. Le surnageant est alors prélevé et déposé dans un autre ballon avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. Environ 5 mL de toluène sont ajoutés sur la mousse jaune-orangée ainsi obtenue avant de placer la suspension dans un bain à ultrasons (80 W, 40 kHz) pendant 30 min. Après refroidissement à -40 °C dans une boîte à gants, le solide est filtré et lavé avec du toluène froid (3 x 5 mL, -40 °C). Le solide est finalement séché sous pression réduite pour donner **12b** (1,35 g, 88 %) sous forme d'une poudre jaune vif. Des cristaux de $[12b \cdot \text{toluène}]_2$ ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour $C_{35}H_{52}N_2O_2K_2$: C, 68,80; H, 8,58; N, 4,58; Trouvé : C, 68,45; H, 8,21; N, 4,32; **RMN 1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,09 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,17 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); 1,22 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,41 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,55 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 2,00 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 3,17 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$); 4,24 (s, 1H, $\beta-CH$); 6,48 (s, 1H, Ar-H); 6,62 (s, 1H, Ar-H); 6,74 (t, $J = 6,0$ Hz, 1H, Ar-H); 6,96 ppm (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H); **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 21,7 (s, $\alpha-CH_3$); 24,1 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,3 (s, $CH(CH_3)_2$); 24,6 (s, $CH(CH_3)_2$); 25,9 (s, $\alpha-CH_3$); 26,2 (s, $CH(CH_3)_2$); 27,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 30,1 (s, $C(CH_3)_3$); 32,7 (s, $C(CH_3)_3$); 34,2 (s, $C(CH_3)_3$); 35,9 (s, $C(CH_3)_3$); 91,9 (s, $\beta-CH$); 115,9 (s, Ar); 117,7 (s, Ar); 120,5 (s, Ar); 123,1 (s, Ar); 127,5 (s, Ar); 135,1 (s, Ar); 138,2 (s, Ar); 140,2 (s, Ar); 142,0 (s, Ar); 152,8 (s, Ar); 157,6 (s, C=O); 159,2 (s, C=N); 163,4 ppm (s, C=N).

Synthèse de **13a**

À une solution de **1a** (4,00 g, 24,2 mmol) dans l'acétate d'éthyle (120 mL) sont ajoutés de la triéthylamine (4,0 mL, 29,1 mmol) puis du chlorure de triméthylsilyle (3,7 mL, 29,1 mmol), provoquant l'apparition d'un précipité blanc ($HNEt_3Cl$) et d'un dégagement

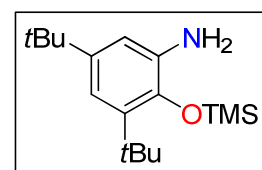


gazeux (HCl). Le milieu réactionnel est agité pendant 8 h à l'abri de la lumière et à la température ambiante avant d'ajouter 30 mL d'eau distillée, dissolvant le précipité. Après extraction de la phase organique, la phase aqueuse est lavée avec de l'acétate d'éthyle (3 x 10 mL), les phases organiques recombinaées sont évaporées et l'huile marron obtenue séchée sous pression réduite pendant 12 h à 50 °C, fournissant **13a** sous forme d'huile marron (5,23 g, 91 %).

RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,17 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,28 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,43 (s, 2H, NH₂); 6,64 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 6,65 (dd, *J* = 8,0 Hz, 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 6,75 ppm (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, Ar-H).

Synthèse de **13b**

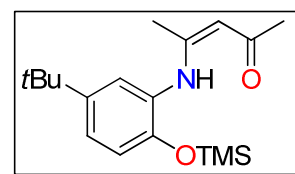
À une solution de **1b** (1,83 g, 8,28 mmol) dans le THF (30 mL) sont ajoutés de la triéthylamine (1,73 mL, 12,4 mmol) puis du chlorure de triméthylsilyle (1,58 mL, 12,4 mmol), provoquant l'apparition d'un précipité blanc (HNEt₃Cl) et d'un dégagement gazeux (HCl). Le milieu réactionnel est agité pendant 2 h à l'abri de la lumière et à la température ambiante avant d'être filtré sur Célite[®], les solvants étant ensuite évaporés sous pression réduite pendant 12 h à 50 °C, fournissant **13b** sous forme d'huile brune (2,20 g, 91 %).



RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,31 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,32 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,54 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2,90 (s, 2H, NH₂); 6,53 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,06 ppm (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H).

Synthèse de **14a**

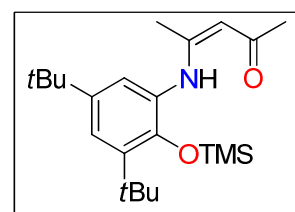
Après avoir dissous **3a** (1,11 g, 4,48 mmol) dans le THF (15 mL), de la triéthylamine (0,83 mL, 6,72 mmol) puis du chlorure de triméthylsilyle (0,75 mL, 6,72 mmol) sont ajoutés, provoquant l'apparition immédiate d'un précipité blanc. La suspension est agitée pendant 2 h à la température ambiante et à l'abri de la lumière avant d'être filtrée sur Célite[®], pour finalement évaporer les solvants puis sécher l'huile marron obtenue sous pression réduite à 50 °C, conduisant à l'obtention de **14a** (1,22 g, 85 %).



RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,24 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,16 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,74 (s, 3H, α-CH₃); 2,06 (s, 3H, α-CH₃); 5,07 (s, 1H, β-CH); 6,81 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, Ar-H); 6,96 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,06 (s, 1H, Ar-H); 13,0 ppm (s, 1H, NH).

Synthèse de **14b**

Après avoir dissout **3b** (1,07 g, 3,51 mmol) dans le THF (15 mL), de la triéthylamine (0,73 mL, 5,26 mmol) puis du chlorure de triméthylsilyle (0,67 mL, 5,26 mmol) sont ajoutés, provoquant l'apparition immédiate d'un précipité blanc. La suspension est agitée pendant 2 h à la température ambiante et à l'abri de la

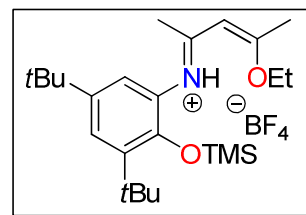


lumière avant d'être filtrée sur Célite[®], pour finalement évaporer les solvants puis sécher le solide blanc-crème obtenu sous pression réduite, conduisant à l'obtention de **14b** (1,19 g, 90 %).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 0,26 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,30 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,41 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,76 (s, 3H, α -CH₃); 2,06 (s, 3H, α -CH₃); 5,30 (s, 1H, β -CH); 6,90 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,30 (d, J = 4,0 Hz, 1H, Ar-H); 11,8 ppm (s, 1H, NH).

Synthèse de [15b][BF₄]

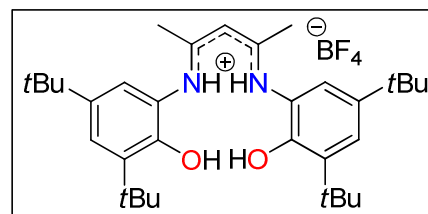
14b (959 mg, 2,56 mmol) et le tétrafluoroborate de triéthylxonium (495 mg, 2,62 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL puis séchés sous pression réduite pendant 15 min avant d'ajouter du dichlorométhane (15 mL). Après 2 h d'agitation à la température ambiante, le produit [15b][BF₄] généré *in situ* est analysé par spectroscopie RMN avant l'ajout de l'aminophénol protégé (**13b**) ou non (**1b**).



RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 0,25 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,30 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,40 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,49 (t, J = 6,0 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 2,27 (s, 3H, α -CH₃); 2,43 (s, 3H, α -CH₃); 4,55 (q, J = 6,0 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 5,90 (s, 1H, β -CH); 7,08 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,48 (d, J = 4,0 Hz, 1H, Ar-H); 10,7 ppm (s, 1H, NH⁺).

Synthèse de [17b][BF₄]

3b (4,83 g, 15,9 mmol) et le tétrafluoroborate de triéthylxonium (3,02 g, 15,9 mmol) sont pesés dans un ballon de 500 mL et séchés sous pression réduite pendant 15 min avant d'ajouter le dichlorométhane (8 mL) à la seringue. Après agitation pendant 1 h durant laquelle la dissolution totale du solide est observée, les solvants sont évaporés sous pression réduite, produisant une mousse très expansée. L'aminophénol **1b** (3,52 g, 15,9 mmol) puis du THF (20 mL) sont ensuite ajoutés, le milieu réactionnel étant agité pendant 1 h avant d'évaporer à nouveau les solvants sous pression réduite. Du pentane (150 mL) est alors condensé dans le ballon avant sonication (80 W, 40 kHz) pendant 90 min, produisant une poudre blanche bien définie dans une solution jaune. Le solide est filtré sur un fritté de porosité fine puis lavé avec de l'éther diéthylique (150 mL) pendant 12 h, avant de subir une nouvelle filtration. Après un rinçage avec de l'éther diéthylique (1 x 20 mL) et du pentane (1 x 20 mL) et séchage sous pression réduite, [17b][BF₄] est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (6,96 g, 74 %), en mélange avec d'autres produits minoritaires séparables lors des déprotonations suivantes. Les déplacements chimiques en spectroscopie RMN ¹H et ¹³C sont identifiés grâce à la symétrie de la molécule qui renforce le caractère majoritaire des pics de résonance des noyaux correspondants par rapport produits minoritaires non identifiés.

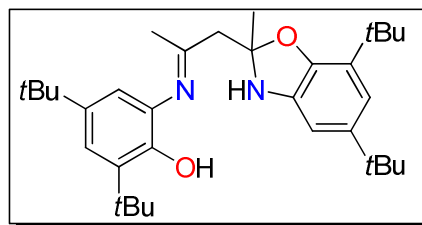


RMN ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 1,11 (s, 18H, C(CH₃)₃); 1,26 (s, 18H, C(CH₃)₃); 2,72 (s, 6H, α -CH₃); 5,57 (s, 1H, β -CH); 6,84 (s, 2H, Ar-H); 7,13 (s, 2H, Ar-H); 7,82 (s, 2H, OH); 9,51

(s, 1H, NH); 9,49 ppm (s, 2H, NH⁺); **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 25,7 (s, α-CH₃); 31,8 (s, C(CH₃)₃); 33,7 (s, C(CH₃)₃); 36,7 (s, C(CH₃)₃); 37,6 (s, C(CH₃)₃); 94,4 (s, β-CH); 123,7 (s, Ar); 126,2 (s, Ar); 126,9 (s, Ar); 140,5 (s, Ar); 144,3 (s, Ar); 150,6 (s, Ar); 174,0 ppm (s, C–NH).

Synthèse de **18b**

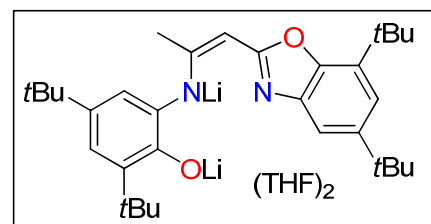
[17b][BF₄] (6,90 g, 11,6 mmol) est pesé dans un ballon de 500 mL avant d'y ajouter de l'éther diéthylique (200 mL) puis de la triéthylamine (2,40 mL, 17,4 mmol), provoquant l'apparition immédiate d'un précipité blanc dans une solution jaune orangé. La solution est filtrée sur un fritté de porosité fine chargée de Célite®, les solvants étant alors évaporés sous pression réduite à 50 °C pendant 12 h pour donner **19b** sous forme d'une poudre jaune (4,50 g, 79 %).



Analyses élémentaires pour C₃₃H₅₀N₂O₂ : C, 78,21; H, 9,94; N, 5,53; Trouvé : C 78,49; H, 9,49; N, 5,76. **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 1,24 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,31 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,36 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,47 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,50 (s, 3H, CH₃); 2,56 (s, 3H, α-CH₃); 4,90 (s, 1H, OH); 6,52 (s, 1H, Ar–H); 6,61 (s, 1H, Ar–H); 7,24 (s, 1H, Ar–H); 7,46 (s, 1H, Ar–H); aucun signal n'a été observé pour la résonance des noyaux d'hydrogène des groupes NH et CH₂; **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 14,1 (s, CH₃); 28,0 (s, α-CH₃); 29,7 (s, C(CH₃)₃); 30,1 (s, C(CH₃)₃); 32,1 (s, 2x C(CH₃)₃); 34,5 (s, C(CH₃)₃); 34,9 (s, C(CH₃)₃); 35,4 (s, C(CH₃)₃); 99,5 (s, Ar); 107,3 (s, Ar); 114,3 (s, Ar); 114,5 (s, Ar); 118,9 (s, Ar); 130,4 (s, Ar); 133,6 (s, Ar); 139,4 (s, Ar); 143,2 (s, Ar); 146,6 (s, Ar); 147,4 (s, Ar); 148,0 (s, Ar); 163,4 ppm (s, C=N).

Synthèse de **19b**

Après avoir pesé **18b** (1,01 g, 2,00 mmol) et ajouté du THF (7.5 mL) dans un ballon bicol de 50 mL, du *n*BuLi en solution dans un mélange d'hexanes (1,6 M, 3,75 mL, 6,00 mmol) est lentement ajouté à l'aide d'une seringue et sous flux d'argon dans le milieu réactionnel à –78 °C. Après addition et lors de la remontée en température jusqu'à l'ambiante, la solution devient de plus en plus orangée. Après concentration jusqu'à environ 1 mL de solvant, du pentane (15 mL) est ajouté dans le milieu réactionnel, provoquant l'apparition d'un précipité jaune. Le solide a été filtré et lavé avec du pentane froid (2 x 10 mL, –40 °C) et du THF froid (5 mL, –40 °C), générant **19b** comme une poudre jaune (440 mg, 44 %). Des cristaux de **[19b]₂•THF** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de **19b** dans le THF.

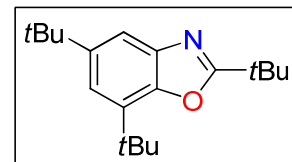


Analyses élémentaires pour C₄₀H₆₀Li₂N₂O₄ : C, 74,28; H, 9,35; N, 4,33; Trouvé : C 72,18; H, 9,59; N, 4,42; corrélation C faible aussi obtenue sur des monocristaux. **RMN** ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 1,29 (m, 8H, THF); 1,38 (s, 21H, α-CH₃ + 2 x C(CH₃)₃); 1,68 (s, 18H, 2 x C(CH₃)₃); 3,45 (m, 8H, THF); 5,08 (s, 1H, β-CH); 6,75 (s, 1H, Ar–H); 7,16 ppm (m, 3H, Ar–H); **RMN**

^{13}C (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,8 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 25,4 (s, THF); 30,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,3 (s, 2 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 68,4 (s, THF); 110,2 (s, $\beta\text{-CH}$); 114,3 (s, Ar); 117,7 (s, Ar); 120,9 (s, Ar); 131,5 (s, Ar); 134,7 (s, Ar); 136,3 (s, Ar); 144,8 (s, Ar); 145,0 (s, Ar); 145,3 (s, Ar); 145,4 (s, Ar); 153,7 (s, Ar); 157,5 (s, Ar); 169,2 (s, $\text{C}=\text{N}$); 169,3 ppm (s, $\text{C}=\text{N}$).

Synthèse de **20b**

À l'air, la 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione (499 mg, 2,71 mmol) est ajoutée à une solution de **1b** (200 mg, 0,903 mmol) dans le toluène (10 mL). Après ajout d'acide paratoluènesulfonique monohydrate (17,2 mg, 0,0903 mmol), le milieu réactionnel est agité à 110 °C pendant 8 j, pendant lesquels l'avancement de la réaction est contrôlé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . L'aminophénol **1b** est presque totalement consommé (95%) au bout de ce temps de réaction, ses traces n'étant pas séparables du produit **20b**.

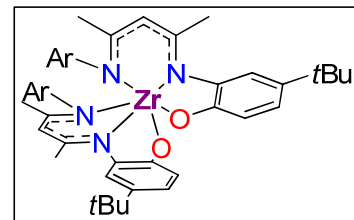


RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 1,37 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,50 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,51 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7,26 (s, 1H, Ar-H); 7,59 ppm (s, 1H, Ar-H); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 298 K) : δ 28,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 30,0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 114,0 (s, Ar); 118,8 (s, Ar); 133,5 (s, Ar); 141,4 (s, Ar); 147,1 (s, Ar); 147,2 (s, Ar); 173,0 ppm (s, $\text{C}=\text{N}$); MS EI(m/z): 288 (MH^+ , 100), 272 (65), 185 (65), 127 (45).

II.2 Modes opératoires du chapitre 3

Synthèse de **1a**

$\text{HNNOLi}_2(\text{THF})$ (273 mg, 0,557 mmol) et ZrCl_4 (64,9 mg, 0,278 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (10 mL) puis la suspension orangée est agitée pendant 1 j à la température ambiante. Le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **1a** sous forme d'une poudre rouge (220 mg, 87 %). Des monocristaux orange de $[\mathbf{1a}]_2 \cdot 1,5\text{pentane}$ ont été obtenus par recristallisation dans le pentane.

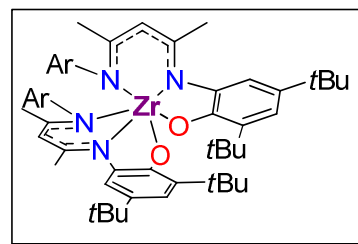


Analyses élémentaires pour $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zr}$: C, 72,03; H, 8,06; N, 6,22; Trouvé : C, 70,12; H, 8,23; N, 6,16; comme pour le ligand **11a**, de mauvaises corrélations C ont été obtenues par analyses élémentaires malgré plusieurs essais, y compris sur des monocristaux; **RMN ^1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,03-1,25 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,25 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,60 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 1,89 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 3,25 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,95 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 6,31 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H); 6,68 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H); 6,75 (s, 1H, Ar-H); 7,01 ppm (m, 3H, Ar-H); **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,7 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 24,4 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 25,5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 31,9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 105,6 (s, $\beta\text{-CH}$); 113,9 (s, Ar); 118,3 (s, Ar); 121,7 (s,

Ar); 123,1 (s, Ar); 125,4 (s, Ar); 126,7 (s, Ar); 139,8 (s, Ar); 140,3 (s, Ar); 143,4 (s, Ar); 145,0 (s, Ar); 145,1 (s, Ar); 158,5 (s, Ar); 162,5 (s, C=N); 166,1 ppm (s, C=N).

Synthèse de **1b**

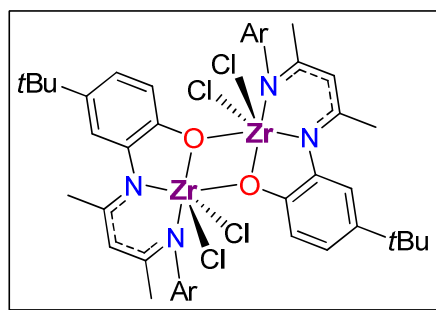
^tBuNNOLi₂(THF)₂ (191 mg, 0,308 mmol) et ZrCl₄ (36,0 mg, 0,154 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (25 mL), puis la suspension orangée est chauffée à 100 °C pendant 1 j. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat est récupéré et les solvants sont évaporés sous pression réduite pour générer **1b** sous forme d'une poudre rouge (145 mg, 93%). Des monocristaux orange de **1b** ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour C₆₂H₈₈N₄O₂Zr : C, 73,54; H, 8,76; N, 5,53; Trouvé : C, 73,42; H, 8,70; N, 5,53; **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 0,81 (m, 21H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃); 1,24 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,66 (s, 3H, α-CH₃); 2,17 (l, 3H, α-CH₃); 3,01 (m, 2H, 2 x CH(CH₃)₂); 5,16 (s, 1H, β-CH); 6,71 (s, 2H, Ar-H); 7,00 ppm (m, 3H, Ar-H); **RMN** ¹³C (C₆D₆, 298 K) : δ 23,0-26,5 (plusieurs signaux larges, α-CH₃, CH(CH₃)₂); 28,1 (s, CH(CH₃)₂); 30,2 (s, C(CH₃)₃); 32,1 (s, C(CH₃)₃); 34,5 (s, C(CH₃)₃); 34,9 (s, C(CH₃)₃); 118,6 (s, Ar); 123,7 (s, Ar); 125,2 (s, Ar); 126,5 (s, Ar); 131,2 (l, Ar); 134,6 (s, Ar); 139,5 (s, Ar); 140-144 (l m, Ar); 157,9 (s, C=N); 167,0 ppm (s, C=N).

Synthèse de **2a** et cristallisation de **3a**

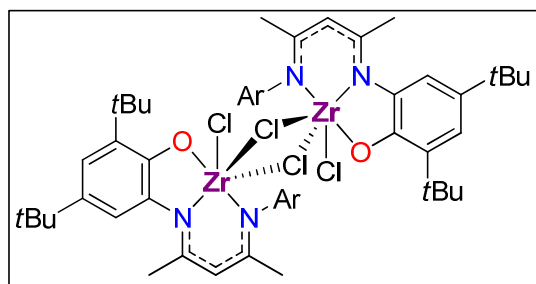
^HNNOLi₂(THF) (328 mg, 0,669 mmol) et ZrCl₄ (159 mg, 0,682 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'ajouter du toluène (15 mL) puis la suspension orangée est chauffée à 100 °C pendant 1 j. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de chlorure de lithium est filtré sur un fritté de porosité fine puis les solvants évaporés sous pression réduite, conduisant à l'obtention de **2a** sous forme d'une poudre rouge-orange (318 mg, 83%). Des cristaux orangés de [**2a**]₂·6.5C₆D₆ ont été obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré, tandis que des cristaux rouges de **3a**·py ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution de **2a** dans la pyridine.



Analyses élémentaires pour C₂₇H₃₆Cl₂N₂OZr·C₆D₆ : C, 61,47; H, 6,57; N, 4,34; Trouvé : C, 60,98; H, 6,78; N, 4,55; **RMN** ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,89 (m, 12H, CH(CH₃)₂); 1,24 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,65 (s, 3H, α-CH₃); 2,01 (s, 3H, α-CH₃); 2,25 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 3,82 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 5,72 (s, 1H, β-CH); 6,69 (s, 1H, Ar-H); 7,04 (m, 4H, Ar-H); 8,08 ppm (d, *J* = 6,0 Hz, 1H, Ar-H); **RMN** ¹³C (C₆D₆, 298 K) : δ 21,5 (s, α-CH₃); 22,1 (s, α-CH₃); 24,1-24,3 (l, CH(CH₃)₂); 25,1 (s, CH(CH₃)₂); 31,7 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 111,9 (s, β-CH); 115,6 (s, Ar); 119,4 (s, Ar); 120,2 (s, Ar); 124,3 (s, Ar); 127,1 (s, Ar); 138,8 (s, Ar); 141,5 (s, Ar); 144,4 (s, Ar); 149,2 (s, Ar); 153,5 (s, Ar); 155,4 (s, C=N); 171,2 ppm (s, C=N).

Synthèse de **2b**

$t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (271 mg, 0,438 mmol) et ZrCl_4 (102 mg, 0,438 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'ajouter du toluène (15 mL), puis la suspension rouge-orangée est chauffée à 100 °C pendant 3 j. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de chlorure de lithium est filtré sur un fritté de porosité fine, les solvants étant évaporés sous pression réduite, conduisant à l'obtention de **2b**

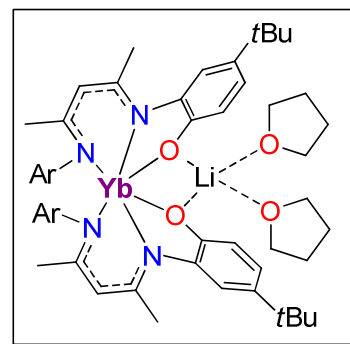


sous forme d'une poudre orange vif (235 mg, 86%). Des cristaux orangés de **2b**· C_6D_6 ont été obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré.

Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zr}_2$: C, 59,78; H, 7,12; N, 4,50; Trouvé C, 59,60; H 7,11; N 4,50. **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,16 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,32 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,37 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,59 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,72 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,15 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 3,39 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5,66 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 6,83 (s, 1H, Ar-H); 7,07 (m, 1H, Ar-H); 7,14 (m, 2H, Ar-H); 7,26 ppm (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); **RMN** ^{13}C (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,7 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 24,6 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 25,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 29,3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31,9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 109,8 (s, $\beta\text{-CH}$); 115,9 (s, Ar); 118,9 (s, Ar); 124,4 (s, Ar); 127,2 (s, Ar); 134,1 (s, Ar); 141,5 (s, Ar); 143,0 (s, Ar); 143,2 (s, Ar); 146,6 (s, Ar); 154,2 (s, C=O); 161,3 (s, C=N); 170,2 ppm (s, C=N).

Synthèse de **4a**

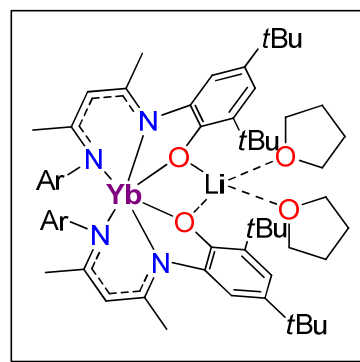
$\text{HNNOLi}_2(\text{THF})$ (146 mg, 0,298 mmol) et YbCl_3 (41,6 mg, 0,149 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL), puis la suspension jaune-orange est agitée pendant 2 j à 70 °C. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **4a** sous forme d'une poudre orange intense (108 mg, 82 %).



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{LiN}_4\text{O}_4\text{Yb}$: C, 65,70; H, 7,83; N, 4,94; Trouvé : C, 64,14; H, 7,98; N, 5,21; comme pour le ligand **11a**, de mauvaises corrélations C ont été obtenues par analyses élémentaires malgré plusieurs essais; **RMN** ^1H ($\text{THF-}d_8$, 298 K) : δ -40,9 (s, 1H); -36,1 (s, 3H); -17,1 (s, 1H); -6,8 (s, 9H); -5,0 (s, 3H); 4,6 (s, 1H); 8,8 (s, 3H); 13,6 (s, 1H); 13,7 (s, 1H); 15,1 (s, 3H); 15,4 (s, 3H); 18,4 (s, 3H); 21,1 (s, 1H); 21,6 (s, 1H); 45,0 (l, 1H); 78,1 ppm (l, 1H).

Synthèse de **4b**

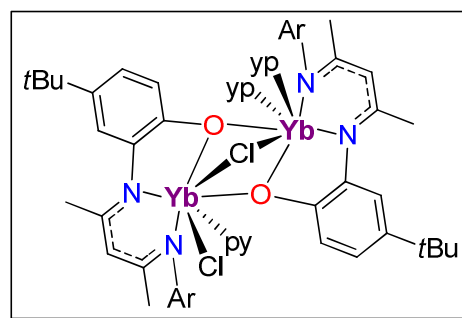
$t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (117 mg, 0,189 mmol) et YbCl_3 (26,4 mg, 0,0945 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL), puis la suspension jaune-orange est agitée pendant 12 h à la température ambiante. Le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **4b** sous forme d'une poudre orange intense (108 mg, 82%). Des monocristaux orange de **4b**• LiEt_2O avec $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ comme contre-anion à la place de $\text{Li}(\text{THF})_2$, ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **4b** dans l'éther diéthylique, puis analysés par spectroscopie RMN.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{LiN}_4\text{O}_4\text{Yb}$: C, 67,50; H, 8,42; N, 4,50; Trouvé : C, 67,83; H, 8,32; N, 4,65 ; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ -45,1 (s, 1H); -27,1 (s, 3H); -22,9 (s, 1H); -14,5 (s, 3H); -8,0 (s, 3H); -5,6 (m, 1H+2H(Et_2O)); -2,56 (s, 3H); 2,1 (s, 2H); 3,7 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7,1 (m, 3H, Et_2O); 7,7 (s, 1H); 14,2 (s, 3H); 15,0 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 17,5 (s, 1H); 20,5 (s, 1H); 37,2 ppm (s, 3H).

Synthèse de **5a**

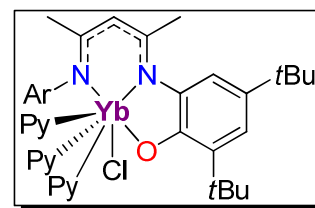
$\text{HNNOLi}_2(\text{THF})$ (402 mg, 0,820 mmol) et YbCl_3 (229 mg, 0,819 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'ajouter de la pyridine (20 mL). La solution rouge est agitée pendant 1 h à température ambiante avant d'être concentrée à hauteur d'un mL de solvant. Du toluène (20 mL) est ajouté, faisant précipiter le LiCl généré, lequel est filtré sur un fritté de porosité fine. Après récupération du filtrat, les solvants sont évaporés sous pression réduite pour générer **5a** sous forme d'une poudre rouge-orange (580 mg, 97%). Des monocristaux rouges de **5a**• 2py ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **5a** dans la pyridine.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{69}\text{H}_{87}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_2\text{Yb}_2\bullet 0.5\text{Py}$: C, 54,59; H, 5,95; N, 5,37; Trouvé : C, 51,05; H, 5,98; N, 5,28; plusieurs tentatives d'analyses élémentaires ont donné de mauvaises corrélations en carbone, même sur des monocristaux; **RMN** ^1H (pyridine- d_5 , 298 K) : δ -49,6 (s, 1H); -33,1 (s, 1H); -24,0 (s, 3H); -21,5 (s, 3H); -17,6 (s, 6H); -15,2 (s, 2H); -11,4 (s, 6H); -2,3 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 18,7 (s, 1H); 22,0 (s, 1H); 23,0 (s, 1H); 25,3 ppm (s, 1H).

Synthèse de **6b**

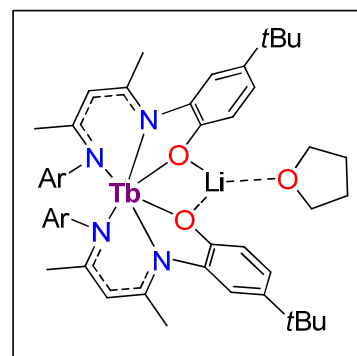
$t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (158 mg, 0,192 mmol) et YbCl_3 (56,4 mg, 0,202 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'ajouter de la pyridine (15mL). La solution rouge-orangée est agitée pendant 15 min à la température ambiante avant d'être concentrée à hauteur d'un mL de solvant. Du toluène (20 mL) est ajouté, faisant précipiter le LiCl généré, lequel est filtré sur un fritté de porosité fine. Après récupération du filtrat, les solvants sont évaporés sous pression réduite pour générer **6b** sous forme d'une poudre rouge-orange (150 mg, 86%). Des monocristaux rouges de **6b**•0.5py ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **6b** dans la pyridine.



Les tentatives d'analyse élémentaire de **6b** ont été vaines, probablement à cause de la décoordination des molécules de pyridine autour de l'ion Yb, dégradant *in fine* le complexe. **RMN ^1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ -43,3 (s, 3H); -35,6 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -29,1 (s, 1H); -26,7 (s, 1H); -20,3 (s, 3H); -15,1 (s, 1H); -11,3 (s, 6H); -10,2 (s, 2H); -8,6 (s, 1H); -6,5 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -3,4 (s, 2H); 18,8 ppm (s, 6H).

Synthèse de **7a**

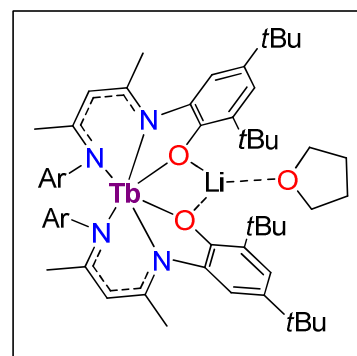
$\text{HNNOLi}_2(\text{THF})$ (267 mg, 0,545 mmol) et $\text{Tb}(\text{OTf})_3$ (165 mg, 0,273 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL), puis la suspension jaune-orangée est chauffée à 90 °C pendant 1 j. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de LiOTf est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat rouge-orangé récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour donner **7a** sous forme d'une poudre jaune-orange (250 mg, 88%).



RMN ^1H ($\text{THF}-d_8$, 298 K) : δ -66,5 (s, 1H); -55,9 (s, 3H); -48,9 (s, 3H); -35,5 (s, 1H); -32,6 (s, 1H); -27,9 (s, 3H); -7,2 (s, 1H); -5,3 (s, 1H); 7,4 (s, 3H); 8,4 (m, 2 x 1H); 27,2 (s, 9H); 43,9 (s, 3H); 68,9 (s, 1H); 94,8 (s, 3H) ; 167,8 ppm (s, 1H).

Synthèse de **7b**

$t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (256 mg, 0,413 mmol) et $\text{Tb}(\text{OTf})_3$ (86,8 mg, 0,206 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL), puis la suspension jaune-orangée est chauffée à 90 °C pendant 1 j. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de LiOTf est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat jaune-orange récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour donner **7b** sous forme d'une poudre jaune-orange (150 mg, 90%). Des cristaux de **7b**• C_6D_6 ont été

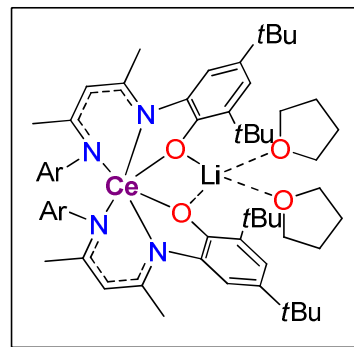


obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré.

RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ -338,0 (s, 3H); -151,9 (s, 3H); -113,8 (s, 1H); -104,7 (s, 1H); -64,9 (s, 3H); -50,6 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -48,2 (l, 1H); -46,3 (l, 1H); -30,7 (s, 1H); -8,7 (s, 1H); -2,9 (s, 1H); 2,1 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,4 (l, 6H); 104,8 (s, 3H); 170,5 (s, 3H); 497,2 ppm (l, 1H).

Synthèse de **8b**

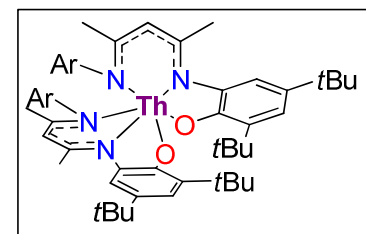
$^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (292 mg, 0,471 mmol) et CeCl_3 (58,1 mg, 0,236 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du THF (15 mL), puis la suspension jaune-orange est agitée pendant 24 h à 100 °C. Après retour à la température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite avant d'ajouter du toluène (20 mL). Le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat orangé récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **4a** sous forme d'une poudre orange vif (290 mg, 91%). Des monocristaux orange vif de **8b** ont été obtenus par recristallisation dans le pentane.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{Li}_4\text{O}_4\text{Ce}$: C, 69,33; H, 8,64; N, 4,62; Trouvé : C, 69,38; H, 8,82; N, 4,93; **RMN ^1H** ($\text{THF}-d_8$, 298 K) : δ -45,1 (l, 1H); -17,8 (s, 3H); -17,1 (s, 1H); -6,8 (s, 3H); -3,3 (s, 1H); -2,9 (l, 3H); -1,5 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0,5 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,0 (s, 1H); 4,5 (s, 1H); 5,0 (s, 1H); 6,2 (s, 3H); 6,3 (s, 1H); 10,3 (l, 6H); 11,5 (l, 1H); 27,2 ppm (l, 1H).

Synthèse de **9b**

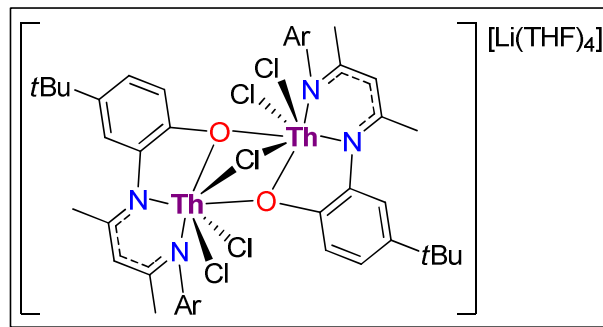
$^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (534 mg, 0,862 mmol) et $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ (239 mg, 0,431 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL avant d'y introduire du toluène (25 mL), puis la suspension orangée est agitée pendant 1 j à 100 °C. Après retour à la température ambiante, le précipité blanc de LiCl est filtré à travers un fritté de porosité fine, le filtrat récupéré et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **9b** sous forme d'une poudre jaune (495 mg, 99%). Des monocristaux de **9b** ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_2\text{Th}$: C, 64,56; H, 7,69; N, 4,86; Trouvé : C, 64,34; H, 7,65; N, 4,92; **RMN ^1H** (C_6D_6 , 298 K) : δ 1,03 (dd, $J = 4,0$ Hz, 6,0 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,24 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,25 (dd, $J = 4,0$ Hz, 6,0 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,34 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,66 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,02 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 3,02 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,69 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 6,77 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,03 (m, 3H, Ar-H); 7,12 ppm (s, 1H, Ar-H); **RMN ^{13}C** (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,4 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 24,6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,7 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 25,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31,5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 32,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 97,5 (s, $\beta\text{-CH}$); 117,4 (s, Ar); 119,1 (s, Ar); 124,3 (s, Ar); 124,9 (s, Ar); 126,3 (s, Ar); 128,4 (s, Ar); 135,8 (s, Ar); 139,0 (s, Ar); 140,5 (s, Ar); 142,6 (s, Ar); 143,3 (s, Ar); 157,0 (s, C-O); 160,2 (s, C=N); 165,1 ppm (s, C=N).

Synthèse de 10a

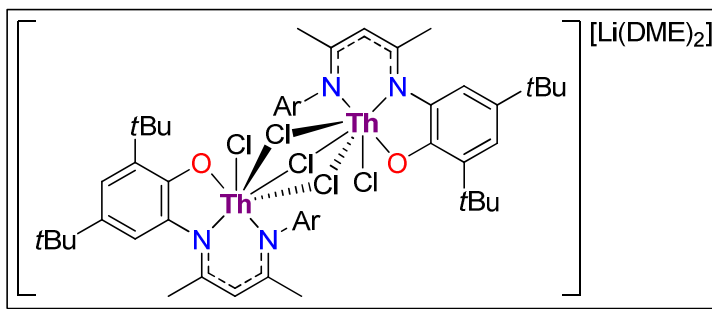
$^{\text{H}}\text{NNOLi}_2(\text{THF})$ (141 mg, 0,287 mmol) et $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ (59 mg, 0,287 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du THF (15 mL). La suspension jaune est agitée à la température ambiante pendant 12 h avant d'être concentrée à hauteur d'un mL de solvant. Du toluène (20 mL) est ajouté au milieu réactionnel, faisant apparaître le précipité de LiCl, lequel est ensuite filtré sur un fritté de porosité fine. Le filtrat est récupéré et les solvants sont évaporés sous pression réduite pour générer **10a** sous forme d'une poudre jaune (204 mg, 87%). Des monocristaux jaunes de **10a**•2THF ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **10a** dans le THF. **10a** est probablement instable dans le temps, donnant lieu à de très mauvaises analyses élémentaires.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{Cl}_5\text{LiN}_4\text{O}_6\text{Th}_2$: C, 45,47; H, 5,66; N, 3,42; Trouvé : C, 39,36; H, 5,43; N, 2,99; **RMN** ^1H (pyridine- d_5 , 298 K) : δ 1,00-1,40 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,36 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,20 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,58 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 5,70 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 6,96 (s, 2H, Ar-H); 7,08 (m, 1H, Ar-H); 7,23 ppm (m, 3H, Ar-H); aucun signal attribuable au THF n'a été observé ; **RMN** ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 21,8 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 24,8 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 26,4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,5 (br s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 32,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 92,1 (s, $\beta\text{-CH}$); 114,8 (s, Ar); 117,5 (s, Ar); 119,9 (s, Ar); 123,3 (l, Ar); 125,4 (s, Ar); 139,7 (s, Ar); 140,3 (s, Ar); 142,7 (l, Ar); 148,4 (s, Ar); 154,3 (s, Ar); 160,4 (s, C=N); 165,6 ppm (s, C=N).

Synthèse de 10b et cristallisation de 12b

$^{\text{tBu}}\text{NNOLi}_2(\text{THF})_2$ (209 mg, 0,338 mmol) et $\text{ThCl}_4(\text{DME})_2$ (197 mg, 0,355 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL). La suspension jaune-orangée est chauffée à 100 °C pendant 3 j. Le précipité de LiCl est alors filtré sur un fritté de porosité fine, le filtrat est récupéré et les solvants sont évaporés sous pression réduite à 50 °C pour générer **10b** sous forme d'une poudre jaune-brun (259 mg, 88%). Des monocristaux jaunes de **10b**•2 C_6D_6 ont été obtenus par recristallisation de **10b** dans le benzène deutéré. Des cristaux du composé monomérique **12b** ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution de **10b** dans la pydine.

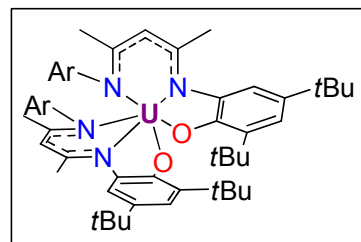


Analyses élémentaires pour $\text{C}_{70}\text{H}_{108}\text{Cl}_5\text{LiN}_4\text{O}_6\text{Th}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$: C, 49,93; H, 6,29; N, 3,06; Trouvé : C, 49,90; H, 6,30; N, 3,49; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,90-1,32 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,44 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,62 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,71 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,22 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,65 (s,

2H, DME); 2,70-2,90 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,20 (s, 4H, DME); 3,40-3,70 (l, 4H, DME); 5,26 (s, 1H, β -CH); 6,81 (s, 1H, Ar-H); 7,00-7,35 ppm (m, 4H, Ar-H); **RMN** ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 23,3 (s, α - CH_3); 26,3 (s, α - CH_3); 26,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 58,7 (s, DME); 72,4 (s, DME); 91,8 (s, β -CH); 113,8 (s, Ar); 116,3 (s, Ar); 122,6 (s, Ar); 123,7 (s, Ar); 125,0 (s, Ar); 134,2 (s, Ar); 137,4 (s, Ar); 141,8 (s, Ar); 147,5 (s, Ar); 152,1 (s, C-O); 161,2 (s, C=N); 164,9 ppm (s, C=N).

Synthèse de **13b**

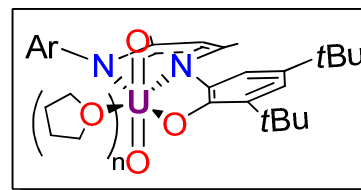
$^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (240 mg, 0,388 mmol) et $\text{U}_4(1,4\text{-dioxane})_2$ (179 mg, 0,194 mmol) sont pesés dans un ballon de 100 mL avant d'y introduire du toluène (50 mL), la suspension rouge ainsi obtenue est agitée à 100 °C pendant 12 h. À chaud, la suspension est décantée en boîte à gants et le filtrat récupéré dans un ballon après filtration à travers un fritté de porosité fine. Le solide, encore rouge, est lavé avec 25 mL de toluène supplémentaire, agité et chauffé à 100 °C pendant une heure avant de subir la même procédure. Les solvants des filtrats combinés sont évaporés sous pression réduite pour générer **13b** sous forme d'une poudre rouge-orangée (201 mg, 89%). Des cristaux rouges de **13b** ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_2\text{U}$: C, 64,23; H, 7,65; N, 4,83; Trouvé : C, 63,83; H, 7,70 ; N, 4,99; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ -24,4 (s, 1H); -20,0 (s, 3H); -15,7 (s, 3H); -8,1 (s, 9H); -6,9 (s, 1H); -4,6 (s, 1H); -1,9 (s, 3H); -1,1 (s, 3H); 3,6 (s, 1H); 3,7 (s, 1H); 10,3 (s, 9H); 17,8 (s, 1H); 18,6 (s, 3H); 23,6 (s, 3H); 29,2 (s, 1H); 45,1 ppm (s, 1H).

Synthèse de **14b**

$^t\text{BuNNOLi}_2(\text{THF})_2$ (143 mg, 0,231 mmol) et $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ (112 mg, 0,115 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du THF (15 mL), la solution devenant instantanément noire. La solution est agitée pendant 1 h avant de la concentrer à un volume d'environ 1 mL. Du toluène (15 mL) est introduit, un précipité de LiCl apparaissant instantanément. Le surnageant est analysé par spectroscopie RMN avant la filtration de la suspension. Après filtration, l'évaporation sous pression réduite des solvants du filtrat conduit à la dégradation définitive du produit **14b**.

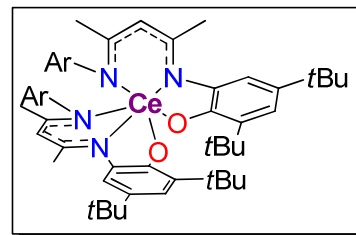


RMN ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 1,18 (*pseudo*-t, $J = 8,0$ Hz, 12H, 2 x $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,53 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,80 (s, 3H, α - CH_3); 2,11 (s, 3H, α - CH_3); 3,54 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,43 (s, 1H, β -CH); 6,87 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,03 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,12 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H); 7,22 ppm (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H).

II.3 Modes opératoires du chapitre 4

Synthèse de 2

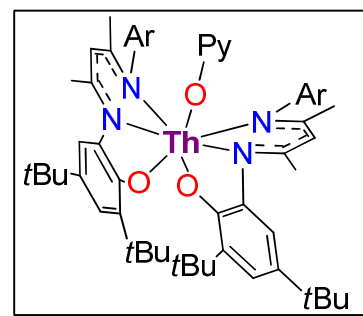
Le complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{CeLi}(\text{THF})_2$ (143 mg, 0,118 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation de 20 mL avant d'être dissout dans du toluène (10 mL). Du triflate d'argent AgOTf (30,2 mg, 0,118 mmol) est alors doucement ajouté au milieu réactionnel, agité à la température ambiante, la solution passant instantanément de l'orange vif au vert-noir avec un dépôt métallique d'argent apparent. Après 1 h d'agitation, la solution est centrifugée à l'aide d'un tube étanche, le surnageant transféré dans un ballon de 25 mL et les solvants évaporés sous pression réduite pour générer **2** sous forme d'une poudre vert-noir (120 mg, 96%). Des monocristaux noirs de **2** ont été obtenus par recristallisation dans le toluène.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ce} \cdot 0.125\text{LiOTf}$: C, 68,99; H, 8,25; N, 5,18; Trouvé : C, 69,11; H, 8,37; N, 5,42; le triflate de lithium est toujours détecté même sur des produits recristallisés plusieurs fois ; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,85 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,03 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,17 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,25 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,68 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 1,83 (s, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2,36 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,06 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,34 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 6,27 (s, 1H, Ar-H); 7,02 ppm (m, 4H, Ar-H) ; la très faible solubilité du complexe de Ce^{IV} dans tout type de solvant a rendu impossible l'obtention d'un spectre RMN ^{13}C clairement identifiable.

Synthèse de 4

De l'oxyde de pyridine (3,6 mg, 0,0379 mmol) est ajouté en léger excès au complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ (27,4 mg, 0,0242 mmol) en suspension dans le benzène deutéré. La phase solide est dissoute en agitant la solution, devenue alors rouge foncé. Des cristaux de **4**· C_6D_6 sont apparus dans le tube de RMN en laissant la solution reposer pendant 2 j. Après le prélèvement de quelques-uns d'entre eux pour une analyse par diffraction des rayons X, le surnageant a été enlevé à l'aide d'une seringue, les cristaux séchés sous pression réduite puis analysés par spectroscopie RMN.

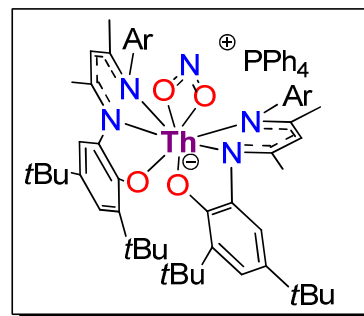


RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,52 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,72 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,84 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,87 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,96 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,20 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,38 (l, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ + 2 x $\alpha\text{-CH}_3$); 1,47 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,48 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,65 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,76 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,39 (s, 6H, 2 x $\alpha\text{-CH}_3$); 2,91 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,59 (l, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,02 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,52 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5,42 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 5,62 (s, 1H, $\beta\text{-CH}$); 5,98 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H, NC_5H_5); 6,23 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, NC_5H_5); 6,71 (ABX, $J = 8,0$ Hz, 2,0 Hz, 2H, $\text{Ar}_{i\text{Pr}}\text{-H}$); 6,87 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, NC_5H_5);

7,10 (ABX, $J = 8,0$ Hz, $2,0$ Hz, 2H , $\text{Ar}_{i\text{Pr}}\text{-H}$); 7,11 (m, 4H , Ar-H); 8,16 ppm (d, $J = 4,0$ Hz, 2H , Ar-H).

Synthèse de 5

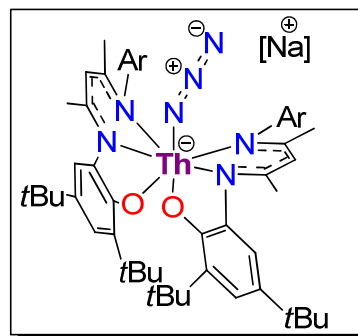
$[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ (79,7 mg, 0,207 mmol) et le complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ (139 mg, 0,207 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL), provoquant la dissolution complète de la phase solide. Le milieu réactionnel est agité à 20°C pendant 12 h. Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour produire **5** sous forme d'une huile orangée (216 mg, 99%). Des cristaux de **5**•0,5pentane ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de **5** dans le toluène. Le spectre RMN de **5** fait apparaître 2 deux isomères, en proportions non équivalents (2 : 1). Seuls les pics de l'isomère majoritaire ont été identifiés.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{N}_5\text{O}_4\text{PTh}\cdot 0,5\text{toluène}$: C, 67,83; H, 7,12; N, 4,42; Trouvé : C, 67,98; H, 7,05 ; N, 4,52; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,91 (m, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,07 (s, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,41 (s, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,48 (s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,84 (s, 3H , $\alpha\text{-CH}_3$); 1,91 (s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,38 (s, 3H , $\alpha\text{-CH}_3$); 2,97 (s, 1H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,05 (s, 1H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5,47 (s, 1H , $\beta\text{-CH}$); 6,8-7,3 ppm (m, 25H , $5 \times \text{Ar-H} + \text{PPh}_4^+$); **RMN** ^{13}C (C_6D_6 , 298 K) : δ 23,1 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 24,0 (s, $\alpha\text{-CH}_3$); 25,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 27,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 106,4 (s, $\beta\text{-CH}$); 112,4 (s, Ar-C); 116,5 (s, Ar-C); 118,2 (s, Ar-C); 130,7 (s, PPh_4^+); 131,0 (s, PPh_4^+); 132,7 (s, Ar-C); 134,3 (s, PPh_4^+); 134,5 (s, PPh_4^+); 134,7 (s, Ar-C); 135,1 (s, Ar-C); 135,7 (s, PPh_4^+); 142,4 (s, Ar-C); 143,0 (s, Ar-C); 145,5 (s, Ar-C); 149,0 (s, Ar-C); 151,0 (s, Ar-C); 162,9 (s, C=N); 166,8 ppm (s, C=N).

Synthèse de 6

NaN_3 (51,4 mg, 0,780 mmol), le complexe $(^t\text{BuNNO})_2\text{Th}$ (185 mg, 0,160 mmol) et l'éther-couronne 18-C-6 (42,3 mg, 0,160 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL avant d'y introduire du toluène (15 mL). La solution est agitée pendant 3 j à 90°C . L'azoture de sodium en excès est séparé de la solution jaune-orangé par filtration sur fritté, les solvants étant alors évaporés sous pression réduite. **6** est obtenu sous forme d'une poudre jaune orange (260 mg, 93 %). Des cristaux de **6**•pentane ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **6** dans le toluène. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de **6** font apparaître des produits de dégradation minoritaires, impliquant des corrélations en analyses élémentaires très mauvaises.

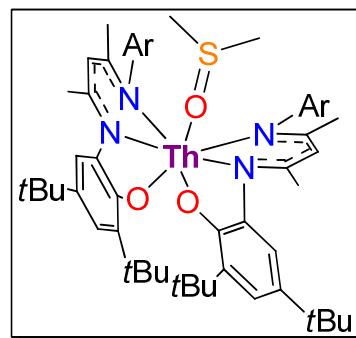


RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,89 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,06 (d, $J = 6,0$ Hz, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,41 (s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,50 (s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,88 (s, 3H , $\alpha\text{-CH}_3$); 2,06 (s, 3H , $\alpha\text{-CH}_3$);

CH₃); 3,19 (s, 26H, 2, x CH(CH₃)₂ + 18-C-6); 4,90 (s, 1H, β-CH), 6,91 (s, 1H, Ar-H); 7,03 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H, Ar_{iPr}-H); 7,16 (m, 2H, Ar-H); 7,37 ppm (AB; *J* = 6,0 Hz, 1H, Ar_{iPr}-H); **RMN** ¹³C (C₆D₆, 298 K) : δ 22,5 (s, α-CH₃); 22,7 (s, α-CH₃); 25,1 (s, CH(CH₃)₂); 25,3 (s, CH(CH₃)₂); 25,6 (s, CH(CH₃)₂); 26,1 (s, CH(CH₃)₂); 28,3 (s, 2 x CH(CH₃)₂); 30,6 (s, C(CH₃)₃); 32,6 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 34,8 (s, C(CH₃)₃); 69,4 (s, 18-C-6); 117,3 (s, β-CH); 124,0 (s, Ar-C); 124,9 (s, Ar-C); 125,7 (s, Ar-C); 129,3 (s, Ar-C); 135,0 (s, Ar-C); 136,1 (s, Ar-C); 137,9 (s, Ar-C); 142,3 (s, Ar-C); 143,2 (s, Ar-C); 143,8 (s, Ar-C); 148,1 (s, Ar-C); 163,0 ppm (s, 2 x C=N).

Synthèse de 7

Le complexe (^tBuNNO)₂Th (29,6 mg, 0,0257 mmol) et [UO₂(1,2-bis-{N=CH-*o*C₆H₄O})₂C₆H₄)(OSMe₂)] (17,0 mg, 0,0257 mmol) sont introduits dans un tube de RMN. Du benzène deutéré y est introduit, provoquant la consommation immédiate du complexe de Th. La structure de **7** a été identifiée par diffraction des rayons X de cristaux de **7** obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré, lesquels ont aussi été analysés par spectroscopie RMN.

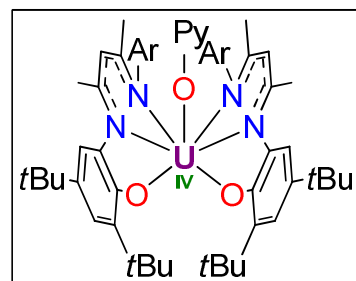


RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ 0,76 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 0,94 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,23 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,33 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,34 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,46 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,64 (s, 3H, α-CH₃); 1,89 (s, 3H, α-CH₃); 3,01 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 3,26 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 4,70 (s, 1H, β-CH), 6,82 (s, 1H, Ar-H); 7,06 (s, 1H, Ar-H); 7,16 (m, 3H, Ar-H); 7,16 ppm (m, 2H, Ar-H); **RMN** ¹³C (C₆D₆, 298 K) : δ 20,5 (s, α-CH₃); 21,0 (s, α-CH₃); 22,9 (s, CH(CH₃)₂); 23,0 (s, CH(CH₃)₂); 24,4 (s, CH(CH₃)₂); 24,6 (s, CH(CH₃)₂); 28,8 (s, CH(CH₃)₂); 29,9 (s, CH(CH₃)₂); 31,9 (s, C(CH₃)₃); 32,0 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 35,3 (s, C(CH₃)₃); 40,8 (s, OS(CH₃)₂); 119,3 (s, β-CH); 120,1 (s, Ar-C); 123,6 (s, Ar-C); 123,8 (s, Ar-C); 126,6 (s, Ar-C); 133,8 (s, Ar-C); 135,1 (s, Ar-C); 136,5 (s, Ar-C); 138,6 (s, Ar-C); 140,0 (s, Ar-C); 141,6 (s, Ar-C); 143,3 (s, Ar-C); 146,8 (s, Ar-C); 161,1 (s, C=N); 165,7 ppm (s, C=N).

Caractérisation de 10

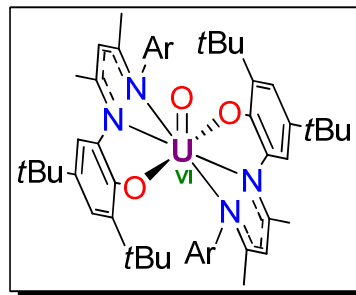
10 est obtenu à partir d'un mélange équimolaire de (^tBuNNO)₂U **9** et d'oxyde de pyridine après une heure de réaction à la température ambiante et est une espèce intermédiaire à la formation de **11**.

RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) : δ -38,3 (s, 1H); -37,8 (s, 3H); -18,3 (s, 1H); -15,8 (s, 3H); -15,0 (s, 3H); -10,8 (s, 1H); -7,8 (s, 1H); -6,4 (s, 1H); -6,0 (s, 1H); -5,2 (s, 1H); -3,4 (s, 3H); 2,2 (s, 1H); 3,8 (s, 9H); 4,5 (s, 3H); 10,8 (s, 2H); 14,4 (s, 1H); 24,8 (s, 1H); 35,9 (s, 1H); 39,8 (s, 1H); 48,9 ppm (s, 9H).



Synthèse de **11**(a) À partir de **9**

Le complexe **9** (138 mg, 0,105 mmol) et l'oxyde de pyridine (11,3 mg, 0,119 mmol) sont pesés dans un ballon de 25 mL avant d'y introduire du THF (15 mL), provoquant la dissolution du complexe de l'uranium(IV) initial pour former l'espèce intermédiaire **10**. La solution est agitée à 60 °C pendant 1 h, durant laquelle la solution vire au jaune-noir. Après retour à la température ambiante, le volume de la solution est réduit à moins d'1 mL, du pentane (20 mL) étant alors introduit dans le ballon. L'oxyde de pyridine excédentaire est séparé de la solution noire par centrifugation. Le surnageant étant transféré dans un autre ballon, les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner **11** sous la forme d'une poudre noire (110 mg, 89 %). Des cristaux de **11**•0,5*isooctane* sont obtenus par recristallisation dans l'*isooctane*.



Analyses élémentaires pour $C_{62}H_{88}N_4O_3U$: C, 63,35; H, 7,55; N, 4,76; Trouvé : C, 62,76; H, 6,79; N, 5,18; **RMN** 1H (C_6D_6 , 298 K) : δ 0,55 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$); 0,96 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$); 1,16 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$); 1,26 (s, 3H, $\alpha-CH_3$); 1,38 (m, 15 H, $\alpha-CH_3 + CH(CH_3)_2 + C(CH_3)_3$); 1,77 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 2,57 (s, 1H, $CH(CH_3)_2$); 4,74 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$); 5,57 (s, 1H, $\beta-CH$); 6,14 (s, 1H, Ar-H); 6,93 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, $Ar_{iPr}-H$); 7,26 ppm (m, 3H, Ar-H); **RMN** ^{13}C (C_6D_6 , 298 K) : δ 24,4 (s, $\alpha-CH_3$); 24,5 (s, $\alpha-CH_3$); 25,2 (s, $CH(CH_3)_2$); 26,9 (s, $CH(CH_3)_2$); 27,4 (s, $CH(CH_3)_2$); 28,4 (s, $CH(CH_3)_2$); 30,1 (s, $C(CH_3)_3$); 31,0 (s, $CH(CH_3)_2$); 32,5 (s, $CH(CH_3)_2$); 32,8 (s, $C(CH_3)_3$); 34,0 (s, $C(CH_3)_3$); 34,5 (s, $C(CH_3)_3$); 108,6 (s, $\beta-CH$); 116,1 (s, Ar-C); 119,3 (s, Ar-C); 123,6 (s, Ar-C); 124,4 (s, Ar-C); 127,3 (s, Ar-C); 128,4 (s, Ar-C); 130,0 (s, Ar-C); 140,1 (s, Ar-C); 142,1 (s, Ar-C); 143,6 (s, Ar-C); 144,2 (s, Ar-C); 146,7 (s, Ar-C); 160,5 (s, C=N); 161,0 ppm (s, C=N).

(b) À partir de **12**

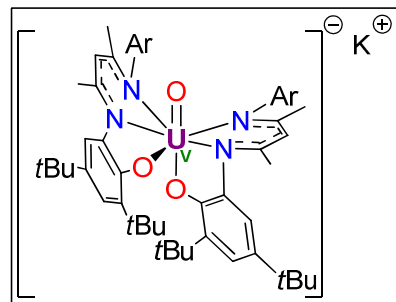
12 (29,7 mg, 0,0245 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation puis dissout dans du toluène (3 mL). À -40 °C, du triflate d'argent (6,3 mg 0,0245 mmol) est ajouté dans la solution. Un précipité de KOTf se forme instantanément, accompagné du dépôt d'un miroir d'argent sur les parois du contenant. Une analyse par spectroscopie RMN 1H du brut réactionnel confirme la formation de **11**.

(c) À partir de **13**

13 (19,2 mg, 0,0153 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation et dissout dans du toluène (3 mL). À -40 °C, du triflate d'argent (7,8 mg, 0,0306 mmol) est ajouté dans la solution. Un précipité de KOTf se forme instantanément, accompagné du dépôt d'un miroir d'argent sur les parois du contenant. Une analyse par spectroscopie RMN 1H du brut réactionnel confirme la formation de **11**.

Synthèse de **12**(a) À partir de **11**

11 (158 mg, 0,134 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation puis dissout dans du toluène (10 mL). A -40°C et sous agitation, du graphite de potassium (18,2 mg, 0,134 mmol) est lentement ajouté à la solution, dont la couleur passe du jaune-noire au rouge-noir, un dépôt de graphite apparaissant immédiatement. La suspension est transférée dans un tube étanche pour être centrifugée pendant 20 min. Le surnageant est prélevé et déposé dans un ballon de 25 mL, pour finalement évaporer les solvants, produisant **12** sous la forme d'une poudre noire (152 mg, 84 %). Des cristaux de **12'**, l'analogue de **12** dans lequel le cation potassium est piégé par deux molécules d'éther-couronne 18-C-6, a été obtenu par recristallisation dans le pentane d'un mélange de **12** avec deux équivalents de 18-C-6.



Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{KN}_4\text{O}_3\text{U}$: C, 61,31; H, 7,30; N, 4,61; Trouvé : C, 61,10; H, 7,28; N, 5,24; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ -19,5 (l, 1H); -13,4 (l, 3H); -11,3 (s, 3H); -9,2 (s, 1H); -8,1 (s, 1H); -7,7 (s, 9H); -4,4 (l, 3H); -3,7 (l, 3H); -3,0 (l, 1H); -2,7 (s, 9H); -2,5 (s, 1H); -1,4 (l, 1H); -0,5 (l, 6H); 0,2 (s, 1H); 1,2 (m, 2 x 3H); 1,5 (s, 1H); 1,7 (s, 9H); 2,1 (s, 1H); 3,1 (l, 6H); 4,5 (m, 3 x 3H); 6,0 (s, 1H); 7,0 (s, 1H); 8,2 (s, 9H); 8,5 (s, 1H); 11,9 (l, 1H); 14,5 (l, 1H); 20,0 (s, 1H); 25,0 ppm (l, 1H).

(b) À partir de **13**

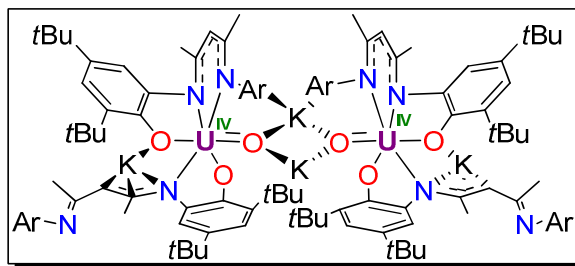
13 (19,2 mg, 0,0153 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation et dissout dans du toluène (3 mL). À -40°C , du triflate d'argent (3,9 mg, 0,0153 mmol) est ajouté dans la solution. Un précipité de KOTf se forme instantanément, accompagné du dépôt d'un miroir d'argent sur les parois du contenant. Une analyse par spectroscopie RMN ^1H du brut réactionnel confirme la formation de **12**.

(c) À partir de **11** et **13**

11 (10,1 mg, 0,0081 mmol) et **13** (9,5 mg, 0,0081 mmol) sont pesés dans un tube de RMN avant d'y introduire du benzène deutéré. La solution, rouge-noire, est agitée quelques instants avant d'être analysée par spectroscopie RMN ^1H pour confirmer la formation de **12**.

Synthèse de **13**(a) À partir de **11**

11 (158 mg, 0,134 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation de 25 mL et est dissous dans du toluène (15 mL). À $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, du graphite de potassium (69,1 mg, 0,269 mmol), est lentement ajouté au milieu réactionnel, dont la couleur devient rouge-noire. Une agitation d'environ 1 h est nécessaire pour voir la disparition du KC_8 ,



solide de couleur cuivrée caractéristique, au profit d'un solide amorphe noir (graphite). La suspension est alors transférée dans un tube étanche pour être centrifugée pendant 20 min. Le surnageant est transféré dans un ballon de 25 mL et les solvants sont évaporés sous pression réduite, produisant **13** sous forme d'une poudre noire (140 mg, 84 %). Des cristaux de **13**· $4\text{C}_6\text{D}_6$ et **13**·5TMEDA ont été obtenus par recristallisation dans le benzène deutéré et par diffusion lente de TMS_2O dans une solution de **13** dans le TMEDA, respectivement.

Analyses élémentaires pour $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{U}$: C, 59,40; H, 7,08; N, 4,47; Trouvé : C, 59,40; H, 7,10; N, 5,01; **RMN** ^1H (C_6D_6 , 298 K) : δ -57,7 (s, 3H); -34,7 (s, 3H); -33,6 (s, 1H); -27,8 (s, 1H); -26,8 (s, 3H); -25,9 (s, 1H); -21,8 (s, 3H); -18,9 (s, 1H); -17,7 (s, 9H); -14,9 (s, 1H); -11,3 (s, 1H); -8,5 (s, 1H); -8,1 (s, 9H); -8,1 (s, 3H); -7,7 (s, 1H); -7,2 (s, 1H); -6,1 (s, 3H); -5,9 (s, 3H); -5,7 (m 2 x 3H); -4,8 (s, 3H); -4,6 (s, 3H); -4,0 (s, 1H); 1,3 (s, 1H); 2,2 (s, 9H); 2,9 (s, 1H); 4,4 (s, 1H); 15,0 (s, 1H); 17,3 (s, 1H); 34,7 (s, 1H); 55,8 (s, 9H); 59,9 ppm (s, 3H).

(b) À partir de **12**

12 (19,7 mg, 0,0162 mmol) est pesé dans une fiole de scintillation puis dissout dans du toluène (3 mL). À $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, du graphite de potassium (4,2 mg, 0,0162 mmol) est ajouté dans la solution, un précipité de graphite se formant instantanément. Une analyse par spectroscopie **RMN** ^1H du brut réactionnel confirme la formation de **13**.

II.4 Modes opératoires du chapitre 5

Synthèse de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$

Dans un ballon rodé de 100 mL sont ajoutés, à l'air, PPh_4I (4,75 g, 10,2 mmol), AgNO_2 (1,57 g, 10,2 mmol) et de l'eau déionisée (30 mL). Tandis qu'un précipité jaune de AgI se forme instantanément, le milieu réactionnel, protégé de la lumière, est agité à la température ambiante pendant 1 h. La solution est alors filtrée et l'eau du filtrat évaporée à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide est lavé trois fois par de l'éthanol (3 x 20 mL) entre chaque évaporation. Le solide jaune est enfin séché sous pression réduite pour produire $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]$ sous forme d'une poudre jaune-pâle (3,70 g, 94 %). Des cristaux translucides de $[\text{PPh}_4][\text{NO}_2]\cdot\text{EtOH}$ ont été obtenus par recristallisation dans l'éthanol.

Analyses élémentaires pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$: C, 74,80; H, 5,23; N, 3,63; Trouvé : C, 74,28; H, 5,27; N, 3,74; **IR** (cm^{-1}) : ν 1240 (N–O), 1311 (N–O), 1583 (C=C), 2671 (C–H), 2725 (C–H).

Synthèse de $[PPh_4]_2[Th(NO_2)_6]$ 1

$[PPh_4][NO_2]$ (1,08 g, 2,78 mmol) et $AgNO_2$ (861 mg, 5,59 mmol) sont pesés dans un ballon de 100 mL avant d'être dissous dans de l'acétonitrile (40 mL). Après refroidissement à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, du $ThCl_4(DME)_2$ (775 mg, 1,40 mmol) est doucement incorporé sous vive agitation du milieu réactionnel, dans lequel un précipité blanc d' $AgCl$ apparaît, la solution devenant légèrement jaune. Après retour à la température ambiante et agitation pendant 1 h additionnelle, la suspension est centrifugée pendant 20 min, temps au bout duquel le surnageant a été soigneusement prélevé puis déposé dans un ballon de 100 mL. Après évaporation des solvants sous pression réduite, **1** est obtenu sous la forme d'une poudre blanc-crème (1,43 g, 86 %). **1** a été cristallisé sous la forme de $[1]_2 \cdot CH_3CN \cdot Et_2O$ par diffusion lente de pentane dans une solution de **1** dans l'acétonitrile (isomères de type I et II), et sous la forme de **1**•Py après diffusion d'éther diéthylique dans une solution de **1** dans la pyridine (isomère de type II).

Analyses élémentaires pour $C_{48}H_{40}N_6O_{12}P_2Th$: C, 48,58; H, 3,40; N, 7,08; Trouvé : C, 48,56; H, 3,39; N, 6,83; IR (cm^{-1}) : ν 1212 (N–O); 1305 (N–O); 1585 (C=C); 2681 (C–H); 2725 (C–H).

*Synthèse de $[PPh_4][UO_2(NO_2)_4]$ 2**(a) À partir de $[UO_2Cl_2(THF)_2]_2$*

$[PPh_4][NO_2]$ (237 mg, 0,614 mmol) et $AgNO_2$ (95,0 mg, 0,614 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL avant d'être dissous dans la pyridine (10 mL). Après complète dissolution des solides, le milieu réactionnel est refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'ajouter doucement $[UO_2Cl_2(THF)_2]_2$ (149 mg, 0,154 mmol) sous forte agitation. Après retour à la température ambiante, la solution jaune est agitée pendant 1 h supplémentaire, au bout de laquelle la pyridine est évaporée sous pression réduite et remplacée par de l'acétonitrile (10 mL), faisant immédiatement précipiter $AgCl$. Après centrifugation pendant 20 min, le surnageant est prélevé avec précaution et déposé dans un ballon de 50 mL et les solvants sont évaporés, produisant **2** sous la forme d'un solide jaune (317 mg, 91 %). Des cristaux de **2** ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **2** dans l'acétonitrile, tandis que ceux de la forme **2**•py ont été formés en remplaçant l'acétonitrile par la pyridine.

Analyses élémentaires pour $C_{48}H_{40}N_4O_{10}P_2U$: C, 50,89; H, 3,56; N, 4,95; Trouvé : C, 50,13; H, 3,49; N, 5,09; IR (cm^{-1}): ν 921 (U=O); 1220 (N–O); 1308 (N–O); 1583 (C=C); 2678 (C–H); 2725 (C–H).

(b) À partir de $UI_4(1,4\text{-dioxane})_2$

$[PPh_4][NO_2]$ (140 mg, 0,363 mmol) et $AgNO_2$ (112 mg, 0,726 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL avant d'être dissous dans la pyridine (10 mL). Après complète dissolution des solides, le milieu réactionnel est refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'ajouter doucement $UI_4(1,4\text{-dioxane})_2$ (167 mg, 0,182 mmol) sous forte agitation, provoquant le dégazage du monoxyde d'azote NO. Après 1 h à la température ambiante et la fin du dégagement gazeux, les solvants sont évaporés sous pression réduite, puis de l'acétonitrile (10 mL) est ajouté, précipitant

instantanément le solide jaune d'AgI. Après centrifugation pendant 20 min, le surnageant est prélevé avec précaution et transféré dans un ballon de 50 mL et les solvants sont évaporés sous pression réduite, produisant **2** sous la forme d'une poudre jaune (185 mg, 90 %).

Détection du gaz NO au cours de la réaction entre $UI_4(1,4\text{-dioxane})_2$, $AgNO_2$ et $[PPh_4][NO_2]$

L'identification du gaz émis lors de la réaction de ces trois réactifs a été effectuée par chromatographie en phase gaz ($T_{inj} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{col} = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{det} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{inj} = 250\text{ }\mu\text{L}$, flux porteur = $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, flux de purge = $5,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), selon les conditions décrites ci-après.

$UI_4(\text{dioxane})_2$ (178 mg, 0,193 mmol), $AgNO_2$ (119 mg, 0,772 mmol) et $[PPh_4][NO_2]$ (149 mg, 0,386 mmol) sont introduits dans un tube de RMN de type J. Young sous atmosphère d'argon. De la pyridine (400 μL) est ensuite introduite dans le tube et la valve du bouchon rapidement surmontée d'un rajout en verre fermé par un bouchon. Un échantillon du gaz compris dans cet espace (250 μL) a été analysé par chromatographie en phase gaz puis comparé à une référence composé du gaz NO commercial (Air Liquide) en mélange avec de l'argon (figure 90).

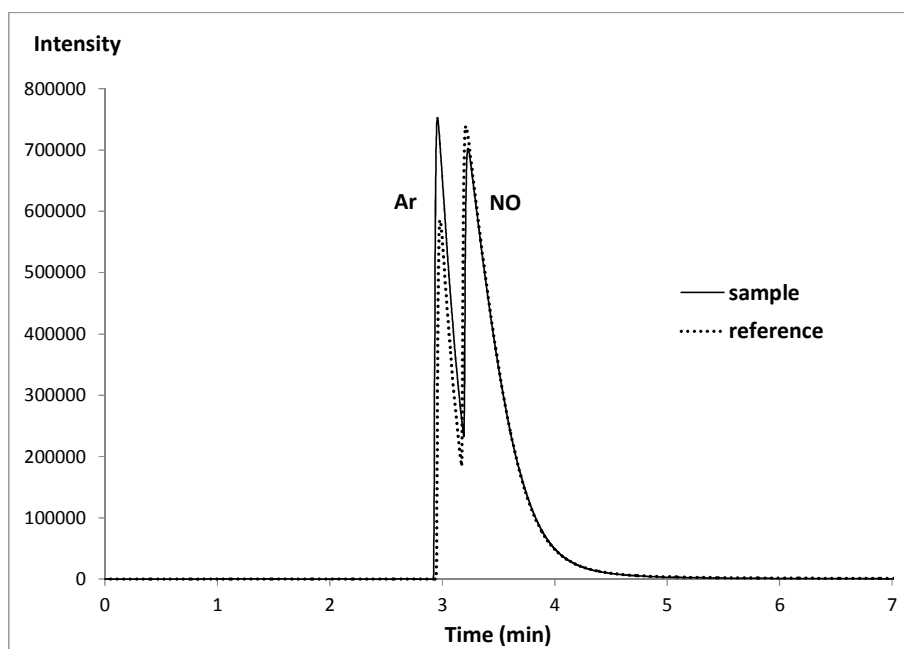


figure 90 : Superposition des chromatogrammes de l'échantillon (sample) et de la référence

III Structures obtenues par diffraction des rayons X

Les données cristallographiques des composés **3b**, $[5][BF_4]$, $[7][BF_4]$, $[8a][BF_4]$, $[8b][BF_4]\cdot 2\text{THF}$, **9a**, $10b''\cdot C_6H_6$, **11a** et **11b** (Chapitre 2), $[1a]_2\cdot 1,5\text{pentane}$, **1b**, $[2a]_2\cdot 6,5C_6H_6$, $2b\cdot C_6D_6$, **4b'**, $5a\cdot 2py$, $6b\cdot 0,5py$, **9b**, $10a\cdot 2\text{THF}$, $10b\cdot 2C_6H_6$, **11a** et **13b** (Chapitre 3), $[PPh_4][NO_2]\cdot EtOH$, $[1]_2\cdot MeCN\cdot Et_2O$, **1py**, **2** et **2py** (Chapitre 5) ont été déposées en format CIF auprès de la banque de données cristallographiques de Cambridge. Ces données sont disponibles sans charge (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/Requestastructure/Pages/DataRequest.aspx>).

Les principales données structurales et les résultats des affinements sont donnés dans les tableaux 1 à 4 ci-dessous, et les paramètres géométriques pour les structures qui n'ont pas été déposées au CCDC figurent dans les tableaux 5 à 20.

Tableau 1. Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2.

	3b	[5][BF4]	[7][BF4]	[8a][BF4]	[8b][BF4]•2THF	9a
Formule chimique	C ₁₉ H ₂₉ NO ₂	C ₁₅ H ₂₄ BF ₄ N	C ₁₉ H ₃₀ BF ₄ NO	C ₂₇ H ₃₉ BF ₄ N ₂ O	C ₃₉ H ₆₃ BF ₄ N ₂ O ₃	C ₂₇ H ₃₆ BFN ₂ O
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	303,43	305,16	375,25	494,41	694,72	434,39
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	20,6064(16)	8,7358(7)	10,5912(5)	16,1246(13)	10,7837(6)	18,9985(15)
<i>b</i> (Å)	6,1496(3)	8,3794(4)	14,0519(7)	10,6141(11)	11,0362(4)	6,8889(3)
<i>c</i> (Å)	28,352(2)	22,5730(18)	14,0695(5)	34,007(3)	19,8110(11)	21,2758(16)
α (°)	90	90	90	90	101,642(3)	90
β (°)	90	90,125(4)	90	100,304(6)	93,665(2)	115,889(3)
γ (°)	90	90	90	90	117,839(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	3592,8(4)	1652,4(2)	2093,91(16)	5726,4(9)	2007,63(19)	2505,1(3)
<i>Z</i>	8	4	4	8	2	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,122	1,227	1,190	1,147	1,149	1,152
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,072	0,102	0,096	0,086	0,083	0,074
<i>F</i> (000)	1328	648	800	2112	752	936
Nombre de réflexions mesurées	133527	48369	35900	129840	91910	78144
Nombre de réflexions indépendantes	3495	3124	2253	10853	7587	4747
Nombre de réflexions “observées” [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2945	2437	2014	4873	6049	3918
<i>R</i> _{int}	0,028	0,022	0,026	0,070	0,040	0,027
Nombre de paramètres affinés	413	223	243	649	454	298
<i>R</i> 1 ^a	0,056	0,065	0,053	0,061	0,074	0,071
w <i>R</i> 2 ^b	0,129	0,190	0,154	0,147	0,228	0,174
<i>S</i>	1,107	1,345	1,135	0,988	1,059	1,151
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,20	-0,47	-0,21	-0,19	-0,56	-0,24
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,20	0,52	0,29	0,17	0,99	0,23
Référence CCDC	878332	878338	947313	947314	878333	947315

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ (réflexions “observées”); ^b $wR2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 1 (suite).

	10b''•C ₆ H ₆	11a	11b	12b•toluène	[19b] ₂ •THF
Formule chimique	C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O	C ₆₂ H ₈₈ Li ₄ N ₄ O ₄	C _{80,5} H ₁₂₆ Li ₄ N ₄ O ₆	C ₈₄ H ₁₂₀ K ₄ N ₄ O ₄	C ₈₈ H ₁₃₆ Li ₄ N ₄ O ₁₀
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	540,81	981,12	1273,61	1406,24	1437, 77
Système cristallin	triclinique	triclinique	triclinique	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9,9061(6)	9,5402(14)	11,1501(14)	13,8516(4)	10, 084 (1)
<i>b</i> (Å)	13,0594(10)	10,9327(11)	11,5801(10)	27,6165(13)	13, 166 (1)
<i>c</i> (Å)	14,8115(12)	14,383(2)	16,331(2)	11,0449(6)	16, 736 (1)
α (°)	103,480(3)	73,960(8)	74,761(7)	90	79, 907 (1)
β (°)	108,736(4)	87,426(7)	80,257(6)	108,530(3)	81, 841 (1)
γ (°)	103,910(4)	86,955(9)	81,093(7)	90	75, 475 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1658,0(2)	1439,0(3)	1991,6(4)	4006,0(3)	2106, 4 (3)
<i>Z</i>	2	1	1	2	1
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,083	1,132	1,062	1,166	1, 133
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,064	0,068	0,065	0,272	0, 072
<i>F</i> (000)	592	532	697	1520	784
Nombre de réflexions mesurées	89409	40602	54371	107374	15906
Nombre de réflexions indépendantes	8571	5395	7523	7594	7251
Nombre de réflexions "observées" [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4688	3931	4129	5920	4965
<i>R</i> _{int}	0,049	0,051	0,089	0,022	0, 053
Nombre de paramètres affinés	373	343	469	469	491
<i>R</i> 1 ^a	0,055	0,051	0,077	0,059	0, 1088
w <i>R</i> 2 ^b	0,145	0,137	0,234	0,186	0, 2115
<i>S</i>	0,976	1,030	1,041	1,108	1, 096
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,21	-0,19	-0,25	-0,57	-0, 45
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,18	0,27	0,77	1,03	0, 70
Référence CCDC	947316	947317	878334		

^a $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions "observées"); ^b $wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 2. Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 3.

	[1a] ₂ •1.5pentane	1b	[2a] ₂ •6.5C ₆ H ₆	2b•C ₆ D ₆	3a•py	4b'	5a•2py	6b•0.5py
Formule chimique	C ₅₉ H ₈₄ N ₄ O ₂ Zr	C ₆₂ H ₈₈ N ₄ O ₂ Zr	C ₉₀ H ₁₀₈ Cl ₄ N ₄ O ₂ Zr ₂	C ₆₈ H ₉₄ Cl ₄ N ₄ O ₂ Zr ₂	C ₄₂ H ₅₁ Cl ₂ N ₅ OZr	C ₇₀ H ₁₀₈ LiN ₄ O ₄ Yb	C ₇₄ H ₉₂ Cl ₂ N ₈ O ₂ Yb ₂	C _{48,5} H _{61,5} ClN _{5,5} OYb
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	972,52	1012,58	1602,04	1323,71	804,00	1249,58	1542,54	946,02
Système cristallin	triclinique	monoclinique	triclinique	triclinique	triclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	15,5297(7)	21,0006(3)	17,4358(9)	9,3601(5)	10,6493(5)	16,0461(2)	14,8213(7)	41,3998(7)
<i>b</i> (Å)	18,9498(9)	10,7340(2)	17,4360(12)	12,7048(9)	12,4054(4)	21,2603(5)	21,6499(5)	13,7026(3)
<i>c</i> (Å)	21,2327(9)	25,6378(5)	32,131(2)	16,1239(12)	17,1317(8)	20,5180(5)	24,1822(11)	18,7083(5)
α (°)	75,631(2)	90	89,401(3)	73,543(3)	96,790(3)	90	90	90
β (°)	78,574(3)	102,3059(6)	80,627(3)	77,583(4)	101,050(2)	107,9728(13)	98,984(2)	111,5953(7)
γ (°)	70,549(2)	90	65,259(4)	79,236(4)	106,191(3)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5661,8(5)	5646,50(17)	8734,9(10)	1779,6(2)	2097,50(16)	6658,1(2)	7664,4(5)	9868,0(4)
<i>Z</i>	4	4	4	1	2	4	4	8
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,141	1,191	1,218	1,235	1,273	1,247	1,337	1,274
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,236	0,240	0,407	0,485	0,426	1,453	2,541	1,987
<i>F</i> (000)	2088	2176	3360	694	840	2644	3128	3888
Nombre de réflexions mesurées	200992	97610	292190	75556	95099	229111	270809	150085
Nombre de réflexions indépendantes	21468	5305	33105	6756	10652	20303	19782	15063
Nombre de réflexions "observées" [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15185	4787	20664	5610	8762	16366	12225	10452
<i>R</i> _{int}	0,042	0,021	0,079	0,070	0,042	0,032	0,061	0,069
Nombre de paramètres affinés	1299	324	1853	373	469	749	865	577
<i>R</i> 1 ^a	0,054	0,031	0,073	0,077	0,044	0,028	0,044	0,048
<i>wR</i> 2 ^b	0,165	0,081	0,225	0,224	0,129	0,069	0,119	0,136
<i>S</i>	1,064	1,022	1,033	1,080	1,064	1,008	1,010	1,044
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,83	-0,44	-0,50	-1,14	-0,91	-1,19	-0,95	-2,11
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	1,88	0,38	1,33	2,79	1,00	0,48	1,27	0,90
Référence CCDC	947322	947323	947318	878335		947324	947319	878336

^a *R*1 = $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions "observées"); ^b *wR*2 = $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 2 (suite).

	7b•C ₆ H ₆	8b	9b	10a•2THF	10b•2C ₆ D ₆	11a	12b	13b
Formule chimique	C ₇₂ H ₁₀₂ LiN ₄ O ₃ Tb	C ₇₀ H ₁₀₄ CeLiN ₄ O ₄	C ₆₂ H ₈₈ N ₄ O ₂ Th	C ₇₄ H ₁₁₂ Cl ₅ LiN ₄ O ₇ Th ₂	C ₈₂ H ₁₂₀ Cl ₅ LiN ₄ O ₆ Th ₂	C ₈₉ H ₁₂₆ ClLi ₃ N ₆ O ₅ Th	C _{58,5} H _{71,5} Cl ₂ N _{7,5} OTh	C ₆₂ H ₈₈ N ₄ O ₂ U
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	1237,44	1212,63	1153,40	1817,95	1906,09	1648,27	1198,67	1159,39
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	triclinique	triclinique	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13,6408(4)	17,3641(2)	21,2874(9)	15,8182(5)	13,0701(3)	13,1462(6)	10,3130(5)	21,2552(10)
<i>b</i> (Å)	18,7412(3)	19,0196(5)	10,7327(3)	19,2508(5)	17,5574(6)	16,4882(6)	30,0819(12)	10,7158(5)
<i>c</i> (Å)	13,6373(4)	20,1891(6)	26,0590(11)	19,7418(6)	20,6952(8)	23,2295(11)	19,1289(9)	25,9523(7)
α (°)	90	90	90	111,6569(12)	107,545(2)	97,148(2)	90	90
β (°)	102,8696(14)	90	102,213(2)	107,7145(14)	100,357(2)	104,141(2)	105,599(3)	102,364(3)
γ (°)	90	90	90	101,935(2)	97,811(3)	113,277(2)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3398,73(15)	6667,6(3)	5819,0(4)	4964,6(3)	4361,9(3)	4345,0(3)	5715,9(5)	5774,0(4)
<i>Z</i>	2	4	4	2	2	2	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,209	1,208	1,317	1,216	1,451	1,260	1,393	1,334
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	1,087	0,731	2,606	3,167	3,608	1,798	2,747	2,855
<i>F</i> (000)	1308	2580	2376	1816	1912	1716	2428	2384
Nombre de réflexions mesurées	82419	150188	92726	179951	239700	159943	116990	156817
Nombre de réflexions indépendantes	20580	20249	7405	18483	26603	16265	21352	8792
Nombre de réflexions “observées” [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	17332	16069	6173	13984	19958	13674	18011	7705
<i>R</i> _{int}	0,027	0,033	0,044	0,050	0,048	0,057	0,033	0,030
Nombre de paramètres affinés	497	746	324	926	929	975	1286	324
<i>R</i> 1 ^a	0,034	0,044	0,031	0,079	0,032	0,036	0,040	0,025
<i>wR</i> 2 ^b	0,080	0,115	0,063	0,230	0,066	0,081	0,088	0,059
<i>S</i>	1,023	1,059	0,970	1,044	1,010	1,022	1,003	0,989
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,94	-1,22	-1,40	-2,08	-1,33	-0,85	-0,79	-0,94
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,50	1,64	0,55	6,02	1,75	1,03	2,08	0,90
Référence CCDC			947325	947320	878337	947326		947321

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ (réflexions “observées”); ^b $wR2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^1/2$ (toutes réflexions).

Tableau 3. Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 4.

	2	4•C₆H₆	5•0,5pentane	6•pentane	7	11•isooctane	12•2(18-C-6)	13•4C₆H₆	14•THF•toluène
Formule chimique	C ₆₂ H ₈₈ CeN ₄ O ₂	C ₇₃ H ₉₉ N ₅ O ₃ Th	C ₈₉ H ₁₁₁ N ₅ O ₄ PTh	C ₇₉ H ₁₂₄ N ₇ NaO ₈ Th	C ₆₄ H ₉₄ N ₄ O ₃ STh	C ₆₆ H ₉₇ N ₄ O ₃ U	C ₈₆ H ₁₃₆ KN ₄ O ₁₅ U	C ₁₆₀ H ₂₁₂ K ₄ N ₈ O ₆ U ₂	C ₈₆ H ₁₃₃ KN ₄ O _{9,5} SiU
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	1061,48	1326,61	1577,84	1554,88	1231,53	1232,51	1743,12	2975,84	1680,18
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique	triclinique	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> (Å)	21,2064(11)	17,0093(6)	24,4664(16)	15,5295(7)	17,1363(8)	13,0397(4)	13,5472(6)	22,3454(8)	14,3915(5)
<i>b</i> (Å)	10,7128(3)	14,9350(4)	16,4632(5)	15,1417(5)	14,8232(7)	19,5809(9)	17,3755(10)	25,6338(9)	25,1383(7)
<i>c</i> (Å)	26,0187(12)	27,7928(7)	40,565(3)	36,0350(15)	24,4537(6)	27,4147(12)	19,3992(11)	28,2298(5)	25,5479(9)
α (°)	90	90	90	90	90	90	85,742(3)	90	90
β (°)	102,461(2)	106,861(2)	99,269(3)	99,912(3)	99,078(3)	101,969(2)	81,036(3)	106,644(2)	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90	82,131(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5771,7(4)	6756,8(4)	16126,1(17)	8346,9(6)	6133,8(4)	6847,6(5)	4461,6(4)	15492,5(8)	9242,7(5)
<i>Z</i>	4	4	8	4	4	4	2	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,222	1,304	1,300	1,237	1,334	1,196	1,298	1,276	1,207
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,832	2,255	1,921	1,845	2,511	2,412	1,927	2,249	1,866
<i>F</i> (000)	2248	2744	6536	3248	2544	2548	1822	6144	3512
Nombre de réflexions mesurées	92055	192448	62887	184401	173891	220239	259176	266023	189804
Nombre de réflexions indépendantes	8796	17164	20765	21020	18702	12955	27229	23460	23618
Nombre de réflexions “observées” [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6666	12375	12171	11589	12048	9832	19632	13632	16122
<i>R</i> _{int}	0,072	0,045	0,078	0,078	0,066	0,065	0,065	0,066	0,041
Nombre de paramètres affinés	324	751	940	891	709	757	988	838	963
<i>R</i> 1 ^a	0,039	0,040	0,048	0,049	0,039	0,037	0,042	0,038	0,053
w <i>R</i> 2 ^b	0,077	0,093	0,089	0,123	0,065	0,093	0,087	0,069	0,145
<i>S</i>	0,959	1,000	0,941	0,979	0,922	1,014	0,967	0,926	1,004
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,78	-2,33	-1,45	-1,17	-1,16	-0,58	-1,07	-1,24	-0,91
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,50	1,26	1,18	0,95	0,74	0,78	1,45	0,83	1,04

^a $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions “observées”); ^b $wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 4. Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 5.

	[PPh ₄][NO ₂]•EtOH	[1] ₂ •MeCN•Et ₂ O	1•py	2	2•py	[PPh ₄][UO ₂ (NO ₃) ₃ (THF)]
Formule chimique	C ₂₆ H ₂₆ NO ₃ P	C ₅₁ H _{46,5} N _{6,5} O _{12,5} P ₂ Th	C ₅₃ H ₄₅ N ₇ O ₁₂ P ₂ Th	C ₄₈ H ₄₀ N ₄ O ₁₀ P ₂ U	C ₅₃ H ₄₅ N ₅ O ₁₀ P ₂ U	C ₂₈ H ₂₈ N ₃ O ₁₂ PU
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	431,45	1244,43	1265,94	1132,81	1211,91	867,53
Système cristallin	orthorhombique	triclinique	monoclinique	triclinique	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> (Å)	18,7202(5)	11,2048(3)	17,6259(4)	10,0718(2)	19,1742(9)	7,43620(10)
<i>b</i> (Å)	7,6215(2)	21,6990(6)	13,8559(4)	10,7528(2)	13,8266(8)	18,6559(7)
<i>c</i> (Å)	15,8566(5)	22,4861(4)	23,1389(5)	11,7809(3)	38,374(2)	22,5474(9)
α (°)	90	78,0104(15)	90	99,5411(7)	90	90
β (°)	90	81,8288(15)	110,6431(14)	93,7891(7)	99,580(3)	90
γ (°)	90	75,3495(13)	90	114,6103(9)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2262,36(11)	5150,7(2)	5288,2(2)	1130,86(4)	10031,6(9)	3127,98(18)
<i>Z</i>	4	4	4	1	8	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,267	1,605	1,590	1,663	1,605	1,842
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,149	3,026	2,949	3,723	3,364	5,307
<i>F</i> (000)	912	2472	2512	558	4800	1680
Nombre de réflexions mesurées	57297	297726	191840	71913	128712	80093
Nombre de réflexions indépendantes	6561	31356	16114	6903	12907	4882
Nombre de réflexions “observées” [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5699	22646	12394	6859	8968	3675
<i>R</i> _{int}	0,026	0,041	0,038	0,043	0,084	0,024
Nombre de paramètres affinés	282	1318	676	295	640	235
<i>R</i> 1 ^a	0,047	0,035	0,032	0,021	0,049	0,034
w <i>R</i> 2 ^b	0,135	0,090	0,082	0,051	0,136	0,092
<i>S</i>	1,047	1,066	1,054	1,050	1,019	1,073
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,39	-2,04	-1,18	-1,14	-1,94	-0,94
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,96	2,47	2,72	0,54	4,76	0,87
Référence CCDC	915618	915620	915619	915621	915622	

^a *R*1 = $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions “observées”); ^b w*R*2 = $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 5. Distances [Å] et angles [deg] pour **12b** (*chapitre 2*)

K(1)-O(1)	2.7086(18)	C(7)-C(8A)	1.543(3)	C(22)-C(23)	1.383(5)	C(40)-H(40)	0.9300
K(1)-N(1)	2.744(2)	C(8A)-H(8A)	0.9599	C(22)-H(22)	0.9300	C(41)-H(41)	0.9811
K(1)-O(1)#1	2.7503(18)	C(8A)-H(8B)	0.9600	C(23)-C(24)	1.373(5)	C(42)-H(42A)	0.9600
K(1)-N(2)	2.922(2)	C(8A)-H(8C)	0.9600	C(23)-H(23)	0.9300	C(42)-H(42B)	0.9600
K(1)-C(1)#1	2.982(3)	C(9A)-H(9A)	0.9600	C(24)-C(25)	1.392(4)	C(42)-H(42C)	0.9600
K(1)-C(15)	3.001(3)	C(9A)-H(9B)	0.9601	C(24)-H(24)	0.9300	O(1)-K(1)-N(1)	58.97(6)
K(1)-C(16)	3.149(3)	C(9A)-H(9C)	0.9600	C(25)-C(29)	1.522(4)	O(1)-K(1)-O(1)#1	102.70(5)
K(1)-C(27)	3.172(3)	C(10A)-H(10A)	0.9601	C(26)-C(27)	1.527(4)	N(1)-K(1)-O(1)#1	110.57(6)
K(1)-C(17)	3.172(3)	C(10A)-H(10B)	0.9598	C(26)-C(28)	1.529(4)	O(1)-K(1)-N(2)	98.59(6)
K(1)-C(26)	3.315(3)	C(10A)-H(10C)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	N(1)-K(1)-N(2)	64.26(6)
K(1)-C(13)#1	3.316(3)	C(8B)-H(8D)	0.9601	C(27)-H(27A)	0.9811	O(1)#1-K(1)-N(2)	150.49(6)
K(1)-K(1)#1	3.4094(11)	C(8B)-H(8E)	0.9600	C(27)-H(27B)	1.0400	N(1)-K(2)-O(2)	103.14(9)
K(1)-H(27A)	2.7814	C(8B)-H(8F)	0.9600	C(27)-H(27C)	1.0187	N(1)-K(2)-O(1)	58.79(6)
K(2)-N(1)	2.714(2)	C(9B)-H(9D)	0.9599	C(28)-H(28A)	0.9600	O(2)-K(2)-O(1)	115.29(8)
K(2)-O(2)	2.720(3)	C(9B)-H(9E)	0.9599	C(28)-H(28B)	0.9600	N(1)-K(2)-N(2)	65.99(6)
K(2)-O(1)	2.7539(18)	C(9B)-H(9F)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600	O(2)-K(2)-N(2)	130.57(11)
K(2)-N(2)	2.825(2)	C(10B)-H(10D)	0.9598	C(29)-C(30)	1.532(6)	O(1)-K(2)-N(2)	99.91(6)
K(2)-C(1)	3.074(2)	C(10B)-H(10E)	0.9600	C(29)-C(31)	1.540(5)	C(1)-O(1)-K(1)	118.87(15)
K(2)-C(2)	3.174(3)	C(10B)-H(10F)	0.9602	C(29)-H(29)	0.9800	C(1)-O(1)-K(1)#1	86.66(13)
K(2)-C(37)	3.325(4)	C(11)-C(13)	1.531(5)	C(30)-H(30A)	0.9600	K(1)-O(1)-K(1)#1	77.30(5)
K(2)-C(36)	3.333(3)	C(11)-C(14)	1.533(5)	C(30)-H(30B)	0.9600	C(1)-O(1)-K(2)	90.91(14)
K(2)-C(38)	3.510(4)	C(11)-C(12)	1.534(4)	C(30)-H(30C)	0.9600	K(1)-O(1)-K(2)	82.84(5)
K(2)-C(20)	3.522(3)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	K(1)#1-O(1)-K(2)	155.74(7)
O(1)-C(1)	1.323(3)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(35)-O(2)-C(32)	110.0(3)
O(1)-K(1)#1	2.7502(18)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(35)-O(2)-K(2)	134.2(3)
O(2)-C(35)	1.398(6)	C(13)-H(13A)	0.9370	C(32)-C(33)	1.445(8)	C(32)-O(2)-K(2)	114.8(2)
O(2)-C(32)	1.409(5)	C(13)-H(13B)	1.0648	C(32)-H(32A)	0.9700	C(15)-N(1)-C(2)	124.2(2)
N(1)-C(15)	1.309(3)	C(13)-H(13C)	0.9818	C(32)-H(32B)	0.9700	C(15)-N(1)-K(2)	139.44(16)
N(1)-C(2)	1.416(3)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(33)-C(34)	1.438(9)	C(2)-N(1)-K(2)	95.27(15)
N(2)-C(17)	1.321(4)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(33)-H(33A)	0.9700	C(15)-N(1)-K(1)	88.11(16)
N(2)-C(20)	1.430(3)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(33)-H(33B)	0.9700	C(2)-N(1)-K(1)	114.15(15)
C(1)-C(6)	1.427(4)	C(15)-C(16)	1.422(4)	C(34)-C(35)	1.506(3)	K(2)-N(1)-K(1)	82.93(6)
C(1)-C(2)	1.440(4)	C(15)-C(18)	1.528(4)	C(34)-H(34A)	0.9700	C(17)-N(2)-C(20)	118.4(2)
C(2)-C(3)	1.399(4)	C(16)-C(17)	1.418(4)	C(34)-H(34B)	0.9700	C(17)-N(2)-K(2)	131.41(16)
C(3)-C(4)	1.389(4)	C(16)-H(16)	0.9300	C(35)-H(35A)	0.9700	C(20)-N(2)-K(2)	107.16(16)
C(3)-H(3)	0.9300	C(17)-C(19)	1.519(4)	C(35)-H(35B)	0.9700	C(17)-N(2)-K(1)	88.34(16)
C(4)-C(5)	1.393(5)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(36)-C(41)	1.386(6)	C(20)-N(2)-K(1)	125.68(16)
C(4)-C(7)	1.540(4)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(36)-C(37)	1.415(6)	K(2)-N(2)-K(1)	77.91(5)
C(5)-C(6)	1.396(4)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(36)-C(42)	1.515(6)	O(1)-C(1)-C(6)	123.6(2)
C(5)-H(5)	0.9300	C(19)-H(19A)	0.9600	C(37)-C(38)	1.380(6)	O(1)-C(1)-C(2)	118.9(2)
C(6)-C(11)	1.543(4)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(37)-H(37)	0.9300	C(6)-C(1)-C(2)	117.5(2)
C(7)-C(9A)	1.508(6)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(38)-C(39)	1.358(7)	C(3)-C(2)-N(1)	124.4(2)
C(7)-C(8B)	1.511(3)	C(20)-C(21)	1.407(4)	C(38)-H(38)	0.9300	C(3)-C(2)-C(1)	120.5(2)
C(7)-C(10A)	1.515(3)	C(20)-C(25)	1.415(4)	C(39)-C(40)	1.334(7)	N(1)-C(2)-C(1)	114.7(2)
C(7)-C(9B)	1.517(3)	C(21)-C(22)	1.398(4)	C(39)-H(39)	0.9300	C(4)-C(3)-C(2)	121.8(3)
C(7)-C(10B)	1.530(3)	C(21)-C(26)	1.527(4)	C(40)-C(41)	1.347(6)	C(4)-C(3)-H(3)	119.1

Partie expérimentale

C(2)-C(3)-H(3)	119.1	C(7)-C(9B)-H(9F)	101.9	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	117.2(3)	H(9D)-C(9B)-H(9F)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(3)-C(4)-C(7)	120.7(3)	H(9E)-C(9B)-H(9F)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(5)-C(4)-C(7)	122.1(3)	C(7)-C(10B)-H(10D)	109.4	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	124.0(3)	C(7)-C(10B)-H(10E)	110.1	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	118.0	H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	119.2(2)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	118.0	C(7)-C(10B)-H(10F)	108.9	C(21)-C(20)-N(2)	120.8(2)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(3)	H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	119.8(2)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
C(5)-C(6)-C(11)	120.5(2)	H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	119.5(3)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
C(1)-C(6)-C(11)	120.6(2)	C(13)-C(11)-C(14)	109.0(3)	C(22)-C(21)-C(26)	119.1(3)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(9A)-C(7)-C(10A)	115.7(4)	C(13)-C(11)-C(12)	106.9(3)	C(20)-C(21)-C(26)	121.4(2)	O(2)-C(32)-C(33)	106.3(5)
C(8B)-C(7)-C(9B)	112.7(6)	C(14)-C(11)-C(12)	107.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.9(3)	O(2)-C(32)-H(32A)	110.5
C(8B)-C(7)-C(10B)	102.3(9)	C(13)-C(11)-C(6)	112.2(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119.6	C(33)-C(32)-H(32A)	110.5
C(9B)-C(7)-C(10B)	107.1(6)	C(14)-C(11)-C(6)	107.8(2)	C(21)-C(22)-H(22)	119.6	O(2)-C(32)-H(32B)	110.5
C(9A)-C(7)-C(4)	112.7(3)	C(12)-C(11)-C(6)	113.0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(3)	C(33)-C(32)-H(32B)	110.5
C(8B)-C(7)-C(4)	117.6(5)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.2	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.7
C(10A)-C(7)-C(4)	110.9(3)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.2	C(34)-C(33)-C(32)	109.4(5)
C(9B)-C(7)-C(4)	112.9(7)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.7(3)	C(34)-C(33)-H(33A)	109.8
C(10B)-C(7)-C(4)	102.5(5)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.2	C(32)-C(33)-H(33A)	109.8
C(9A)-C(7)-C(8A)	104.2(4)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.2	C(34)-C(33)-H(33B)	109.8
C(10A)-C(7)-C(8A)	104.5(4)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	119.1(3)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.8
C(4)-C(7)-C(8A)	108.0(3)	C(11)-C(13)-H(13A)	110.0	C(24)-C(25)-C(29)	119.2(3)	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.2
C(7)-C(8A)-H(8A)	107.4	C(11)-C(13)-H(13B)	110.4	C(20)-C(25)-C(29)	121.7(3)	C(33)-C(34)-C(35)	104.6(5)
C(7)-C(8A)-H(8B)	110.7	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.7	C(21)-C(26)-C(27)	112.3(3)	C(33)-C(34)-H(34A)	110.8
H(8A)-C(8A)-H(8B)	109.5	C(11)-C(13)-H(13C)	111.1	C(21)-C(26)-C(28)	112.9(2)	C(35)-C(34)-H(34A)	110.8
C(7)-C(8A)-H(8C)	110.3	H(13A)-C(13)-H(13C)	111.5	C(27)-C(26)-C(28)	110.0(3)	C(33)-C(34)-H(34B)	110.8
H(8A)-C(8A)-H(8C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	105.1	C(21)-C(26)-H(26)	107.1	C(35)-C(34)-H(34B)	110.8
H(8B)-C(8A)-H(8C)	109.5	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	107.1	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.9
C(7)-C(9A)-H(9A)	108.9	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	107.1	O(2)-C(35)-C(34)	106.4(4)
C(7)-C(9A)-H(9B)	105.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	110.7	O(2)-C(35)-H(35A)	110.5
H(9A)-C(9A)-H(9B)	109.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	112.6	C(34)-C(35)-H(35A)	110.5
C(7)-C(9A)-H(9C)	113.9	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	111.7	O(2)-C(35)-H(35B)	110.5
H(9A)-C(9A)-H(9C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.3	C(34)-C(35)-H(35B)	110.5
H(9B)-C(9A)-H(9C)	109.5	N(1)-C(15)-C(16)	121.9(2)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.2	H(35A)-C(35)-H(35B)	108.6
C(7)-C(10A)-H(10A)	112.8	N(1)-C(15)-C(18)	123.2(2)	H(27B)-C(27)-H(27C)	102.9	C(41)-C(36)-C(37)	116.7(4)
C(7)-C(10A)-H(10B)	111.9	C(16)-C(15)-C(18)	114.7(2)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(41)-C(36)-C(42)	122.0(4)
H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5	C(17)-C(16)-C(15)	131.0(3)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	C(37)-C(36)-C(42)	121.3(4)
C(7)-C(10A)-H(10C)	103.5	C(17)-C(16)-H(16)	114.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(37)-C(36)	119.4(4)
H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	114.5	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(37)-H(37)	120.3
H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5	N(2)-C(17)-C(16)	125.9(2)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(36)-C(37)-H(37)	120.3
C(7)-C(8B)-H(8D)	110.9	N(2)-C(17)-C(19)	119.4(2)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(39)-C(38)-C(37)	121.0(4)
C(7)-C(8B)-H(8E)	107.2	C(16)-C(17)-C(19)	114.7(3)	C(25)-C(29)-C(30)	110.9(3)	C(39)-C(38)-H(38)	119.5
H(8D)-C(8B)-H(8E)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-C(29)-C(31)	111.0(3)	C(37)-C(38)-H(38)	119.5
C(7)-C(8B)-H(8F)	110.4	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	110.6(3)	C(40)-C(39)-C(38)	119.4(4)
H(8D)-C(8B)-H(8F)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	108.1	C(40)-C(39)-H(39)	120.3
H(8E)-C(8B)-H(8F)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	108.1	C(38)-C(39)-H(39)	120.3
C(7)-C(9B)-H(9D)	114.7	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	108.1	C(39)-C(40)-C(41)	122.1(5)
C(7)-C(9B)-H(9E)	111.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	119.0
H(9D)-C(9B)-H(9E)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(41)-C(40)-H(40)	119.0

Partie expérimentale

C(40)-C(41)-C(36)	121.4(4)	C(36)-C(42)-H(42A)	109.5	C(36)-C(42)-H(42C)	109.5
C(40)-C(41)-H(41)	119.2	C(36)-C(42)-H(42B)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(36)-C(41)-H(41)	119.1	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5

Les déviations standards sont données en parenthèses; opérateurs de symétrie : #1: 1 -x,-y+1,-z+1

Tableau 6. Distances [Å] et angles [deg] pour **19b** (*chapitre 2*).

O(1)-C(6)	1.330(5)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800	Li(2)-N(1)#2	2.140(8)
O(1)-Li(2)	1.849(8)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800	Li(2)-Li(2)#2	2.43(1)
O(1)-Li(2)#2	1.917(8)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(28)-H(28C)	0.9800	Li(2)-C(6)#2	2.707(8)
O(2)-C(20)	1.382(5)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(29)-C(30)	1.527(7)	Li(2)-Li(1)#2	2.72(1)
O(2)-C(3)	1.398(5)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(29)-C(32)	1.529(7)	O(5)-C(41)	1.51(1)
O(3)-C(33)	1.439(6)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(29)-C(31)	1.539(7)	O(5)-C(44)	1.55(1)
O(3)-C(36)	1.460(6)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9800	C(41)-C(42)	1.48(1)
O(3)-Li(1)	2.038(8)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9900
O(3)-Li(2)#2	2.110(8)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9900
O(4)-C(40)	1.440(6)	C(15)-C(18)	1.490(7)	C(31)-H(31A)	0.9800	C(42)-C(43)	1.37(1)
O(4)-C(37)	1.440(6)	C(15)-C(17)	1.520(8)	C(31)-H(31B)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9900
O(4)-Li(1)	1.958(8)	C(15)-C(16)	1.554(7)	C(31)-H(31C)	0.9800	C(42)-H(42B)	0.9900
N(1)-C(1)	1.322(6)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800	C(43)-C(44)	1.42(1)
N(1)-C(5)	1.449(5)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800	C(43)-H(43A)	0.9900
N(1)-Li(1)	1.997(8)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9900
N(1)-Li(2)#2	2.140(8)	C(17)-H(17A)	0.9800	C(33)-C(34)	1.38(1)	C(44)-H(44A)	0.9900
N(2)-C(3)	1.323(6)	C(17)-H(17B)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9900	C(44)-H(44B)	0.9900
N(2)-C(19)	1.395(5)	C(17)-H(17C)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9900	C(6)-O(1)-Li(2)	154.8(4)
N(2)-Li(1)	1.960(8)	C(18)-H(18A)	0.9800	C(34)-C(35)	1.51(1)	C(6)-O(1)-Li(2)#2	111.7(3)
C(1)-C(2)	1.400(6)	C(18)-H(18B)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9900	Li(2)-O(1)-Li(2)#2	80.3(4)
C(1)-C(4)	1.512(6)	C(18)-H(18C)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9900	C(20)-O(2)-C(3)	104.9(3)
C(2)-C(3)	1.399(6)	C(19)-C(20)	1.378(6)	C(35)-C(36)	1.489(8)	C(33)-O(3)-C(36)	107.7(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(19)-C(24)	1.387(6)	C(35)-H(35A)	0.9900	C(33)-O(3)-Li(1)	120.9(4)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(20)-C(21)	1.385(6)	C(35)-H(35B)	0.9900	C(36)-O(3)-Li(1)	114.1(4)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(21)-C(22)	1.403(6)	C(36)-H(36A)	0.9900	C(33)-O(3)-Li(2)#2	115.2(4)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(21)-C(25)	1.531(6)	C(36)-H(36B)	0.9900	C(36)-O(3)-Li(2)#2	115.7(3)
C(5)-C(10)	1.386(6)	C(22)-C(23)	1.403(6)	C(37)-C(38)	1.483(8)	Li(1)-O(3)-Li(2)#2	81.8(3)
C(5)-C(6)	1.415(6)	C(22)-H(22)	0.9500	C(37)-H(37A)	0.9900	C(40)-O(4)-C(37)	108.4(4)
C(6)-C(7)	1.422(6)	C(23)-C(24)	1.393(6)	C(37)-H(37B)	0.9900	C(40)-O(4)-Li(1)	120.0(4)
C(6)-Li(2)#2	2.707(8)	C(23)-C(29)	1.534(6)	C(38)-C(39)	1.51(1)	C(37)-O(4)-Li(1)	127.8(4)
C(7)-C(8)	1.402(6)	C(24)-H(24)	0.9500	C(38)-H(38A)	0.9900	C(1)-N(1)-C(5)	117.9(4)
C(7)-C(11)	1.539(6)	C(25)-C(27)	1.528(7)	C(38)-H(38B)	0.9900	C(1)-N(1)-Li(1)	122.8(4)
C(8)-C(9)	1.394(6)	C(25)-C(26)	1.529(7)	C(39)-C(40)	1.511(8)	C(5)-N(1)-Li(1)	112.8(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(25)-C(28)	1.537(6)	C(39)-H(39A)	0.9900	C(1)-N(1)-Li(2)#2	111.0(4)
C(9)-C(10)	1.382(6)	C(26)-H(26A)	0.9800	C(39)-H(39B)	0.9900	C(5)-N(1)-Li(2)#2	101.6(3)
C(9)-C(15)	1.532(6)	C(26)-H(26B)	0.9800	C(40)-H(40A)	0.9900	Li(1)-N(1)-Li(2)#2	82.0(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(26)-H(26C)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9900	C(3)-N(2)-C(19)	105.1(4)
C(11)-C(12)	1.529(6)	C(27)-H(27A)	0.9800	Li(1)-Li(2)#2	2.72(1)	C(3)-N(2)-Li(1)	118.3(4)
C(11)-C(13)	1.534(6)	C(27)-H(27B)	0.9800	Li(2)-O(1)#2	1.917(8)	C(19)-N(2)-Li(1)	136.5(4)
C(11)-C(14)	1.534(7)	C(27)-H(27C)	0.9800	Li(2)-O(3)#2	2.110(8)	N(1)-C(1)-C(2)	123.6(4)

Partie expérimentale

N(1)-C(1)-C(4)	120.7(4)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(19)-C(24)-C(23)	118.6(4)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
C(2)-C(1)-C(4)	115.7(4)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	120.7	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	124.9(4)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	120.7	C(34)-C(33)-O(3)	108.8(5)
C(3)-C(2)-H(2)	117.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(25)-C(26)	108.6(4)	C(34)-C(33)-H(33A)	109.9
C(1)-C(2)-H(2)	117.5	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(27)-C(25)-C(21)	110.5(4)	O(3)-C(33)-H(33A)	109.9
N(2)-C(3)-O(2)	112.7(4)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(25)-C(21)	108.9(4)	C(34)-C(33)-H(33B)	109.9
N(2)-C(3)-C(2)	131.4(4)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(25)-C(28)	107.8(4)	O(3)-C(33)-H(33B)	109.9
O(2)-C(3)-C(2)	115.9(4)	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(25)-C(28)	108.9(4)	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.3
C(1)-C(4)-H(4A)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-C(25)-C(28)	112.1(4)	C(33)-C(34)-C(35)	105.4(6)
C(1)-C(4)-H(4B)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	110.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(18)-C(15)-C(17)	110.0(5)	C(25)-C(26)-H(26B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	110.7
C(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(18)-C(15)-C(9)	113.6(4)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34B)	110.7
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(17)-C(15)-C(9)	110.8(4)	C(25)-C(26)-H(26C)	109.5	C(35)-C(34)-H(34B)	110.7
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(18)-C(15)-C(16)	107.5(5)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.8
C(10)-C(5)-C(6)	121.8(4)	C(17)-C(15)-C(16)	105.5(5)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	103.4(5)
C(10)-C(5)-N(1)	119.2(4)	C(9)-C(15)-C(16)	108.9(4)	C(25)-C(27)-H(27A)	109.5	C(36)-C(35)-H(35A)	111.1
C(6)-C(5)-N(1)	118.9(4)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(25)-C(27)-H(27B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	111.1
O(1)-C(6)-C(5)	118.8(4)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(36)-C(35)-H(35B)	111.1
O(1)-C(6)-C(7)	124.1(4)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(25)-C(27)-H(27C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35B)	111.1
C(5)-C(6)-C(7)	117.1(4)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.0
O(1)-C(6)-Li(2)#2	41.1(2)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	O(3)-C(36)-C(35)	105.4(4)
C(5)-C(6)-Li(2)#2	79.4(3)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(25)-C(28)-H(28A)	109.5	O(3)-C(36)-H(36A)	110.7
C(7)-C(6)-Li(2)#2	160.0(3)	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(25)-C(28)-H(28B)	109.5	C(35)-C(36)-H(36A)	110.7
C(8)-C(7)-C(6)	118.6(4)	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	O(3)-C(36)-H(36B)	110.7
C(8)-C(7)-C(11)	119.6(4)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(25)-C(28)-H(28C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36B)	110.7
C(6)-C(7)-C(11)	121.8(4)	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.8
C(9)-C(8)-C(7)	124.0(4)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	O(4)-C(37)-C(38)	105.0(5)
C(9)-C(8)-H(8)	118.0	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(30)-C(29)-C(32)	107.9(4)	O(4)-C(37)-H(37A)	110.8
C(7)-C(8)-H(8)	118.0	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(30)-C(29)-C(23)	109.8(4)	C(38)-C(37)-H(37A)	110.8
C(10)-C(9)-C(8)	116.4(4)	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(32)-C(29)-C(23)	112.1(4)	O(4)-C(37)-H(37B)	110.8
C(10)-C(9)-C(15)	122.9(4)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	108.9(4)	C(38)-C(37)-H(37B)	110.8
C(8)-C(9)-C(15)	120.7(4)	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(32)-C(29)-C(31)	108.3(4)	H(37A)-C(37)-H(37B)	108.8
C(9)-C(10)-C(5)	122.0(4)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(23)-C(29)-C(31)	109.7(4)	C(37)-C(38)-C(39)	102.7(5)
C(9)-C(10)-H(10)	119.0	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38A)	111.2
C(5)-C(10)-H(10)	119.0	C(20)-C(19)-C(24)	120.4(4)	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(39)-C(38)-H(38A)	111.2
C(12)-C(11)-C(13)	108.3(4)	C(20)-C(19)-N(2)	109.6(4)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(37)-C(38)-H(38B)	111.2
C(12)-C(11)-C(14)	106.9(4)	C(24)-C(19)-N(2)	130.0(4)	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	C(39)-C(38)-H(38B)	111.2
C(13)-C(11)-C(14)	108.7(4)	C(19)-C(20)-O(2)	107.6(4)	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.1
C(12)-C(11)-C(7)	113.1(4)	C(19)-C(20)-C(21)	124.4(4)	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	103.7(5)
C(13)-C(11)-C(7)	110.2(4)	O(2)-C(20)-C(21)	128.0(4)	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(40)-C(39)-H(39A)	111.0
C(14)-C(11)-C(7)	109.5(4)	C(20)-C(21)-C(22)	113.8(4)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	111.0
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(20)-C(21)-C(25)	122.2(4)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(40)-C(39)-H(39B)	111.0
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(22)-C(21)-C(25)	123.9(4)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	111.0
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	124.0(4)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.0
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	118.0	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	O(4)-C(40)-C(39)	106.8(5)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	118.0	C(29)-C(32)-H(32A)	109.5	O(4)-C(40)-H(40A)	110.4
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	118.9(4)	C(29)-C(32)-H(32B)	109.5	C(39)-C(40)-H(40A)	110.4
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(23)-C(29)	121.7(4)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	O(4)-C(40)-H(40B)	110.4
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(22)-C(23)-C(29)	119.4(4)	C(29)-C(32)-H(32C)	109.5	C(39)-C(40)-H(40B)	110.4

H(40A)-C(40)-H(40B)	108.6	O(1)#2-Li(2)-N(1)#2	85.6(3)	Li(2)#2-Li(2)-Li(1)#	2 159.7(5)	C(42)-C(43)-C(44)	106(1)
O(4)-Li(1)-N(2)	111.8(4)	O(3)#2-Li(2)-N(1)#2	92.0(3)	C(6)#2-Li(2)-Li(1)#2	85.8(3)	C(42)-C(43)-H(43A)	110.4
O(4)-Li(1)-N(1)	127.4(4)	O(1)-Li(2)-Li(2)#2	51.1(3)	C(41)-O(5)-C(44)	101.0(8)	C(44)-C(43)-H(43A)	110.4
N(2)-Li(1)-N(1)	96.2(4)	O(1)#2-Li(2)-Li(2)#2	48.6(3)	C(42)-C(41)-O(5)	102.1(8)	C(42)-C(43)-H(43B)	110.4
O(4)-Li(1)-O(3)	112.3(4)	O(3)#2-Li(2)-Li(2)#2	130.6(5)	C(42)-C(41)-H(41A)	111.3	C(44)-C(43)-H(43B)	110.4
N(2)-Li(1)-O(3)	108.4(4)	N(1)#2-Li(2)-Li(2)#2	121.3(5)	O(5)-C(41)-H(41A)	111.3	H(43A)-C(43)-H(43B)	108.6
N(1)-Li(1)-O(3)	98.5(3)	O(1)-Li(2)-C(6)#2	124.3(4)	C(42)-C(41)-H(41B)	111.3	C(43)-C(44)-O(5)	105(1)
O(4)-Li(1)-Li(2)#2	152.8(4)	O(1)#2-Li(2)-C(6)#2	27.1(2)	O(5)-C(41)-H(41B)	111.3	C(43)-C(44)-H(44A)	110.7
N(2)-Li(1)-Li(2)#2	94.8(3)	O(3)#2-Li(2)-C(6)#2	97.8(3)	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.2	O(5)-C(44)-H(44A)	110.7
N(1)-Li(1)-Li(2)#2	51.3(3)	N(1)#2-Li(2)-C(6)#2	59.8(2)	C(43)-C(42)-C(41)	112.8(8)	C(43)-C(44)-H(44B)	110.7
O(3)-Li(1)-Li(2)#2	50.3(2)	Li(2)#2-Li(2)-C(6)#2	74.2(3)	C(43)-C(42)-H(42A)	109.0	O(5)-C(44)-H(44B)	110.7
O(1)-Li(2)-O(1)#2	99.7(4)	O(1)-Li(2)-Li(1)#2	149.2(4)	C(41)-C(42)-H(42A)	109.0	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.8
O(1)-Li(2)-O(3)#2	123.5(4)	O(1)#2-Li(2)-Li(1)#2	111.0(4)	C(43)-C(42)-H(42B)	109.0		
O(1)#2-Li(2)-O(3)#2	107.0(4)	O(3)#2-Li(2)-Li(1)#2	48.0(2)	C(41)-C(42)-H(42B)	109.0		
O(1)-Li(2)-N(1)#2	139.6(4)	N(1)#2-Li(2)-Li(1)#2	46.7(2)	H(42A)-C(42)-H(42B)	107.8		

Les déviations standards sont données en parenthèses; opérateurs de symétrie : #1: x, y, z; #2: -x, -y, -z

Tableau 7. Distances [Å] et angles [deg] pour **3a** (chapitre 3).

Zr-O(1)	2.0447(16)	C(8)-H(8B)	0.9600	C(22)-C(24)	1.511(5)	C(34)-H(34)	0.9300
Zr-N(1)	2.1953(18)	C(8)-H(8C)	0.9600	C(22)-C(23)	1.539(5)	C(35)-C(36)	1.391(4)
Zr-N(2)	2.3454(19)	C(9)-H(9A)	0.9600	C(22)-H(22)	0.9800	C(35)-H(35)	0.9300
Zr-N(4)	2.4321(19)	C(9)-H(9B)	0.9600	C(23)-H(23A)	0.9600	C(36)-C(37)	1.383(4)
Zr-N(3)	2.4644(18)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(23)-H(23B)	0.9600	C(36)-H(36)	0.9300
Zr-Cl(1)	2.4769(6)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(23)-H(23C)	0.9600	C(37)-H(37)	0.9300
Zr-Cl(2)	2.5141(6)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(24)-H(24A)	0.9600	N(5)-C(42)	1.347(7)
O(1)-C(1)	1.340(3)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(24)-H(24B)	0.9600	N(5)-C(38)	1.349(6)
N(1)-C(11)	1.350(3)	C(11)-C(12)	1.382(3)	C(24)-H(24C)	0.9600	C(38)-C(39)	1.343(8)
N(1)-C(2)	1.409(3)	C(11)-C(14)	1.504(4)	C(25)-C(26)	1.503(5)	C(38)-H(38)	0.9300
N(2)-C(13)	1.311(3)	C(12)-C(13)	1.425(4)	C(25)-C(27)	1.547(5)	C(39)-C(40)	1.438(11)
N(2)-C(16)	1.451(3)	C(12)-H(12)	0.9300	C(25)-H(25)	0.9800	C(39)-H(39)	0.9300
N(3)-C(28)	1.338(3)	C(13)-C(15)	1.511(3)	C(26)-H(26A)	0.9600	C(40)-C(41)	1.285(11)
N(3)-C(32)	1.347(3)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(26)-H(26B)	0.9600	C(40)-H(40)	0.9300
N(4)-C(37)	1.347(3)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(26)-H(26C)	0.9600	C(41)-C(42)	1.375(10)
N(4)-C(33)	1.348(3)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(41)-H(41)	0.9300
C(1)-C(6)	1.388(3)	C(15)-H(15A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(42)-H(42)	0.9300
C(1)-C(2)	1.406(3)	C(15)-H(15B)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	O(1)-Zr-N(1)	72.12(6)
C(2)-C(3)	1.385(3)	C(15)-H(15C)	0.9600	C(28)-C(29)	1.388(3)	O(1)-Zr-N(2)	120.49(6)
C(3)-C(4)	1.399(3)	C(16)-C(17)	1.391(4)	C(28)-H(28)	0.9300	N(1)-Zr-N(2)	73.84(7)
C(3)-H(3)	0.9300	C(16)-C(21)	1.413(4)	C(29)-C(30)	1.379(4)	O(1)-Zr-N(4)	89.93(7)
C(4)-C(5)	1.388(4)	C(17)-C(18)	1.403(4)	C(29)-H(29)	0.9300	N(1)-Zr-N(4)	74.00(7)
C(4)-C(7)	1.537(3)	C(17)-C(22)	1.523(4)	C(30)-C(31)	1.381(4)	N(2)-Zr-N(4)	124.65(7)
C(5)-C(6)	1.393(3)	C(18)-C(19)	1.369(5)	C(30)-H(30)	0.9300	O(1)-Zr-N(3)	75.43(6)
C(5)-H(5)	0.9300	C(18)-H(18)	0.9300	C(31)-C(32)	1.382(3)	N(1)-Zr-N(3)	131.89(7)
C(6)-H(6)	0.9300	C(19)-C(20)	1.376(5)	C(31)-H(31)	0.9300	N(2)-Zr-N(3)	154.27(7)
C(7)-C(10)	1.519(4)	C(19)-H(19)	0.9300	C(32)-H(32)	0.9300	N(4)-Zr-N(3)	71.41(6)
C(7)-C(8)	1.521(4)	C(20)-C(21)	1.391(4)	C(33)-C(34)	1.378(3)	O(1)-Zr-Cl(1)	85.14(5)
C(7)-C(9)	1.534(5)	C(20)-H(20)	0.9300	C(33)-H(33)	0.9300	N(1)-Zr-Cl(1)	131.23(5)
C(8)-H(8A)	0.9600	C(21)-C(25)	1.512(4)	C(34)-C(35)	1.381(4)	N(2)-Zr-Cl(1)	82.40(5)

Partie expérimentale

N(4)-Zr-Cl(1)	150.18(5)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(17)-C(18)-H(18)	119.0	N(3)-C(28)-C(29)	123.4(2)
N(3)-Zr-Cl(1)	78.89(5)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(18)-C(19)-C(20)	119.6(3)	N(3)-C(28)-H(28)	118.3
O(1)-Zr-Cl(2)	157.34(5)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19)	120.2	C(29)-C(28)-H(28)	118.3
N(1)-Zr-Cl(2)	122.83(5)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19)	120.2	C(30)-C(29)-C(28)	118.8(2)
N(2)-Zr-Cl(2)	81.68(5)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(19)-C(20)-C(21)	121.5(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.6
N(4)-Zr-Cl(2)	79.55(5)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.3	C(28)-C(29)-H(29)	120.6
N(3)-Zr-Cl(2)	82.18(5)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.3	C(29)-C(30)-C(31)	118.6(2)
Cl(1)-Zr-Cl(2)	94.04(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(20)-C(21)-C(16)	117.9(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.7
C(1)-O(1)-Zr	123.27(14)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(20)-C(21)-C(25)	119.8(3)	C(31)-C(30)-H(30)	120.7
C(11)-N(1)-C(2)	124.78(19)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(16)-C(21)-C(25)	122.3(2)	C(30)-C(31)-C(32)	119.2(2)
C(11)-N(1)-Zr	113.88(14)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(22)-C(17)	111.2(3)	C(30)-C(31)-H(31)	120.4
C(2)-N(1)-Zr	117.51(14)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	C(24)-C(22)-C(23)	109.7(3)	C(32)-C(31)-H(31)	120.4
C(13)-N(2)-C(16)	118.0(2)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	C(17)-C(22)-C(23)	112.2(3)	N(3)-C(32)-C(31)	123.1(2)
C(13)-N(2)-Zr	115.78(16)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(24)-C(22)-H(22)	107.9	N(3)-C(32)-H(32)	118.5
C(16)-N(2)-Zr	126.25(15)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(17)-C(22)-H(22)	107.9	C(31)-C(32)-H(32)	118.5
C(28)-N(3)-C(32)	117.0(2)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	107.9	N(4)-C(33)-C(34)	123.2(2)
C(28)-N(3)-Zr	119.16(15)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5	N(4)-C(33)-H(33)	118.4
C(32)-N(3)-Zr	123.78(16)	N(1)-C(11)-C(12)	119.5(2)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	C(34)-C(33)-H(33)	118.4
C(37)-N(4)-C(33)	117.5(2)	N(1)-C(11)-C(14)	122.0(2)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(33)-C(34)-C(35)	118.9(2)
C(37)-N(4)-Zr	118.95(15)	C(12)-C(11)-C(14)	118.4(2)	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	120.5
C(33)-N(4)-Zr	123.34(15)	C(11)-C(12)-C(13)	123.5(2)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	C(35)-C(34)-H(34)	120.5
O(1)-C(1)-C(6)	124.5(2)	C(11)-C(12)-H(12)	118.3	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(2)
O(1)-C(1)-C(2)	115.9(2)	C(13)-C(12)-H(12)	118.3	C(22)-C(24)-H(24A)	109.5	C(34)-C(35)-H(35)	120.6
C(6)-C(1)-C(2)	119.6(2)	N(2)-C(13)-C(12)	121.9(2)	C(22)-C(24)-H(24B)	109.5	C(36)-C(35)-H(35)	120.6
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(2)	N(2)-C(13)-C(15)	123.0(2)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(37)-C(36)-C(35)	119.0(2)
C(3)-C(2)-N(1)	128.6(2)	C(12)-C(13)-C(15)	114.9(2)	C(22)-C(24)-H(24C)	109.5	C(37)-C(36)-H(36)	120.5
C(1)-C(2)-N(1)	111.02(19)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	120.5
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(2)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	N(4)-C(37)-C(36)	122.7(2)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(25)-C(21)	112.6(3)	N(4)-C(37)-H(37)	118.7
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(25)-C(27)	109.8(3)	C(36)-C(37)-H(37)	118.7
C(5)-C(4)-C(3)	118.2(2)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-C(25)-C(27)	112.3(3)	C(42)-N(5)-C(38)	121.9(5)
C(5)-C(4)-C(7)	122.3(2)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	107.2	C(39)-C(38)-N(5)	122.6(5)
C(3)-C(4)-C(7)	119.4(2)	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	C(21)-C(25)-H(25)	107.2	C(39)-C(38)-H(38)	118.7
C(4)-C(5)-C(6)	121.9(2)	C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	C(27)-C(25)-H(25)	107.2	N(5)-C(38)-H(38)	118.7
C(4)-C(5)-H(5)	119.0	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5	C(38)-C(39)-C(40)	114.8(6)
C(6)-C(5)-H(5)	119.0	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39)	122.6
C(1)-C(6)-C(5)	119.3(2)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(40)-C(39)-H(39)	122.6
C(1)-C(6)-H(6)	120.4	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	119.5(6)
C(5)-C(6)-H(6)	120.4	C(17)-C(16)-C(21)	121.5(2)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(41)-C(40)-H(40)	120.2
C(10)-C(7)-C(8)	107.4(3)	C(17)-C(16)-N(2)	121.4(2)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	120.2
C(10)-C(7)-C(9)	109.6(3)	C(21)-C(16)-N(2)	117.1(2)	C(25)-C(27)-H(27A)	109.5	C(40)-C(41)-C(42)	124.9(7)
C(8)-C(7)-C(9)	109.4(3)	C(16)-C(17)-C(18)	117.6(3)	C(25)-C(27)-H(27B)	109.5	C(40)-C(41)-H(41)	117.6
C(10)-C(7)-C(4)	112.1(2)	C(16)-C(17)-C(22)	123.0(3)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(42)-C(41)-H(41)	117.6
C(8)-C(7)-C(4)	109.9(2)	C(18)-C(17)-C(22)	119.4(3)	C(25)-C(27)-H(27C)	109.5	N(5)-C(42)-C(41)	115.2(7)
C(9)-C(7)-C(4)	108.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	121.9(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	N(5)-C(42)-H(42)	122.4
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	C(19)-C(18)-H(18)	119.0	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(41)-C(42)-H(42)	122.4

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 8. Distances [Å] et angles [deg] pour **7b** (*chapitre 3*).

Tb-O(2)	2.301(6)	C(10A)-H(10B)	0.9601	C(26)-C(28)	1.519(17)	C(40B)-H(40E)	0.9599
Tb-O(1)	2.299(5)	C(10A)-H(10C)	0.9601	C(26)-H(26)	0.9800	C(40B)-H(40F)	0.9601
Tb-N(1)	2.334(8)	C(8B)-H(8D)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(41B)-H(41D)	0.9601
Tb-N(4)	2.381(7)	C(8B)-H(8E)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(41B)-H(41E)	0.9599
Tb-N(3)	2.437(6)	C(8B)-H(8F)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	C(41B)-H(41F)	0.9599
Tb-N(2)	2.463(7)	C(9B)-H(9D)	0.9601	C(28)-H(28A)	0.9600	C(42)-C(44)	1.541(16)
Li-O(3)	1.882(11)	C(9B)-H(9E)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600	C(42)-C(43)	1.557(15)
Li-O(1)	1.898(19)	C(9B)-H(9F)	0.9599	C(28)-H(28C)	0.9600	C(42)-C(45)	1.554(14)
Li-O(2)	1.917(15)	C(10B)-H(10D)	0.9601	C(29)-C(31)	1.489(8)	C(43)-H(43A)	0.9600
O(1)-C(1)	1.409(10)	C(10B)-H(10E)	0.9600	C(29)-C(30)	1.519(11)	C(43)-H(43B)	0.9600
O(2)-C(32)	1.322(10)	C(10B)-H(10F)	0.9601	C(29)-H(29)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9600
O(3)-C(66A)	1.407(8)	C(11)-C(14)	1.485(14)	C(30)-H(30A)	0.9600	C(44)-H(44A)	0.9603
O(3)-C(66B)	1.442(10)	C(11)-C(13)	1.502(17)	C(30)-H(30B)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9604
O(3)-C(63B)	1.451(10)	C(11)-C(12)	1.556(16)	C(30)-H(30C)	0.9600	C(44)-H(44C)	0.9603
O(3)-C(63A)	1.479(9)	C(12)-H(12A)	0.9601	C(31)-H(31A)	0.9600	C(45)-H(45A)	0.9600
N(1)-C(15)	1.343(11)	C(12)-H(12B)	0.9601	C(31)-H(31B)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600
N(1)-C(2)	1.441(7)	C(12)-H(12C)	0.9601	C(31)-H(31C)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600
N(2)-C(17)	1.382(11)	C(13)-H(13A)	0.9603	C(32)-C(37)	1.429(11)	C(46)-C(47)	1.408(12)
N(2)-C(20)	1.404(12)	C(13)-H(13B)	0.9603	C(32)-C(33)	1.457(10)	C(46)-C(49)	1.521(2)
N(3)-C(46)	1.322(10)	C(13)-H(13C)	0.9603	C(33)-C(34)	1.393(13)	C(47)-C(48)	1.384(13)
N(3)-C(33)	1.438(8)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(34)-C(35)	1.299(14)	C(47)-H(47)	0.9300
N(4)-C(48)	1.286(11)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(34)-H(34)	0.9300	C(48)-C(50)	1.510(11)
N(4)-C(51)	1.479(12)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(35)-C(36)	1.381(13)	C(49)-H(49A)	0.9600
C(1)-C(6)	1.376(12)	C(15)-C(16)	1.398(11)	C(35)-C(38)	1.539(10)	C(49)-H(49B)	0.9600
C(1)-C(2)	1.363(13)	C(15)-C(18)	1.546(7)	C(36)-C(37)	1.336(12)	C(49)-H(49C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.386(12)	C(16)-C(17)	1.438(12)	C(36)-H(36)	0.9300	C(50)-H(50A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.455(12)	C(16)-H(16)	0.9300	C(37)-C(42)	1.517(14)	C(50)-H(50B)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(17)-C(19)	1.531(12)	C(38)-C(39B)	1.479(12)	C(50)-H(50C)	0.9600
C(4)-C(5)	1.401(11)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(38)-C(40B)	1.477(8)	C(51)-C(52)	1.352(11)
C(4)-C(7)	1.547(8)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(38)-C(41A)	1.503(19)	C(51)-C(56)	1.461(13)
C(5)-C(6)	1.470(10)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(38)-C(40A)	1.545(5)	C(52)-C(53)	1.340(14)
C(5)-H(5)	0.9300	C(19)-H(19A)	0.9600	C(38)-C(41B)	1.545(5)	C(52)-C(57)	1.558(7)
C(6)-C(11)	1.550(11)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(38)-C(39A)	1.619(19)	C(53)-C(54)	1.408(13)
C(7)-C(8A)	1.57(2)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(39A)-H(39A)	0.9600	C(53)-H(53)	0.9300
C(7)-C(10B)	1.477(8)	C(20)-C(25)	1.363(13)	C(39A)-H(39B)	0.9599	C(54)-C(55)	1.404(15)
C(7)-C(9A)	1.496(10)	C(20)-C(21)	1.451(8)	C(39A)-H(39C)	0.9601	C(54)-H(54)	0.9300
C(7)-C(10A)	1.532(5)	C(21)-C(22)	1.427(13)	C(40A)-H(40A)	0.9601	C(55)-C(56)	1.317(14)
C(7)-C(9B)	1.524(8)	C(21)-C(26)	1.504(7)	C(40A)-H(40B)	0.9600	C(55)-H(55)	0.9300
C(7)-C(8B)	1.552(5)	C(22)-C(23)	1.400(15)	C(40A)-H(40C)	0.9599	C(56)-C(60)	1.504(15)
C(8A)-H(8A)	0.9601	C(22)-H(22)	0.9300	C(41A)-H(41A)	0.9603	C(57)-C(58)	1.501(15)
C(8A)-H(8B)	0.9599	C(23)-C(24)	1.338(16)	C(41A)-H(41B)	0.9598	C(57)-C(59)	1.576(15)
C(8A)-H(8C)	0.9601	C(23)-H(23)	0.9300	C(41A)-H(41C)	0.9599	C(57)-H(57)	0.9800
C(9A)-H(9A)	0.9600	C(24)-C(25)	1.473(13)	C(39B)-H(39D)	0.9600	C(58)-H(58A)	0.9601
C(9A)-H(9B)	0.9601	C(24)-H(24)	0.9300	C(39B)-H(39E)	0.9600	C(58)-H(58B)	0.9599
C(9A)-H(9C)	0.9601	C(25)-C(29)	1.539(12)	C(39B)-H(39F)	0.9599	C(58)-H(58C)	0.9600
C(10A)-H(10A)	0.9598	C(26)-C(27)	1.506(16)	C(40B)-H(40D)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600

Partie expérimentale

C(59)-H(59B)	0.9600	O(1)-Tb-N(4)	91.4(2)	C(3)-C(4)-C(7)	122.8(8)	C(7)-C(10B)-H(10D)	112.8
C(59)-H(59C)	0.9600	N(1)-Tb-N(4)	123.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(7)	C(7)-C(10B)-H(10E)	99.2
C(60)-C(62)	1.573(8)	O(2)-Tb-N(3)	67.9(2)	C(4)-C(5)-H(5)	120.1	H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5
C(60)-C(61)	1.575(9)	O(1)-Tb-N(3)	86.2(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.9	C(7)-C(10B)-H(10F)	115.9
C(60)-H(60)	0.9800	N(1)-Tb-N(3)	146.11(10)	C(1)-C(6)-C(5)	117.2(8)	H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5
C(61)-H(61A)	0.9600	N(4)-Tb-N(3)	76.4(2)	C(1)-C(6)-C(11)	125.3(8)	H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5
C(61)-H(61B)	0.9600	O(2)-Tb-N(2)	94.0(3)	C(5)-C(6)-C(11)	117.5(8)	C(14)-C(11)-C(13)	109.7(9)
C(61)-H(61C)	0.9600	O(1)-Tb-N(2)	144.1(2)	C(8A)-C(7)-C(9A)	111.1(14)	C(14)-C(11)-C(6)	109.1(8)
C(62)-H(62A)	0.9600	N(1)-Tb-N(2)	76.5(3)	C(8A)-C(7)-C(10A)	106.3(12)	C(13)-C(11)-C(6)	107.5(8)
C(62)-H(62B)	0.9600	N(4)-Tb-N(2)	112.3(3)	C(9A)-C(7)-C(10A)	110.7(8)	C(14)-C(11)-C(12)	108.7(9)
C(62)-H(62C)	0.9600	N(3)-Tb-N(2)	124.4(3)	C(10B)-C(7)-C(9B)	112.6(8)	C(13)-C(11)-C(12)	109.7(9)
C(63A)-C(64A)	1.534(9)	O(3)-Li-O(1)	130.9(8)	C(10B)-C(7)-C(8B)	103.5(7)	C(6)-C(11)-C(12)	112.2(8)
C(63A)-H(63A)	0.9600	O(3)-Li-O(2)	123.3(12)	C(9B)-C(7)-C(8B)	101.0(7)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.3
C(63A)-H(63B)	0.9598	O(1)-Li-O(2)	101.3(7)	C(8A)-C(7)-C(4)	106.6(19)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(64A)-C(65A)	1.517(9)	C(1)-O(1)-Li	115.8(9)	C(10B)-C(7)-C(4)	115.2(7)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(64A)-H(64A)	0.9599	C(1)-O(1)-Tb	115.9(5)	C(9A)-C(7)-C(4)	125.8(14)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(64A)-H(64B)	0.9600	Li-O(1)-Tb	89.7(4)	C(10A)-C(7)-C(4)	93.7(14)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(65A)-C(66A)	1.518(8)	C(32)-O(2)-Li	118.3(9)	C(9B)-C(7)-C(4)	113.3(8)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(65A)-H(65A)	0.9601	C(32)-O(2)-Tb	116.2(5)	C(8B)-C(7)-C(4)	109.6(7)	C(11)-C(13)-H(13A)	110.0
C(65A)-H(65B)	0.9600	Li-O(2)-Tb	89.2(5)	C(7)-C(8A)-H(8A)	115.3	C(11)-C(13)-H(13B)	109.6
C(66A)-H(66A)	0.9600	C(66B)-O(3)-C(63B)	119.1(11)	C(7)-C(8A)-H(8B)	110.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.4
C(66A)-H(66B)	0.9601	C(66A)-O(3)-C(63A)	105.8(7)	H(8A)-C(8A)-H(8B)	109.5	C(11)-C(13)-H(13C)	110.0
C(63B)-C(64B)	1.555(10)	C(66A)-O(3)-Li	134.9(9)	C(7)-C(8A)-H(8C)	102.3	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.4
C(63B)-H(63C)	0.9601	C(66B)-O(3)-Li	99.3(11)	H(8A)-C(8A)-H(8C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(63B)-H(63D)	0.9600	C(63B)-O(3)-Li	140.9(12)	H(8B)-C(8A)-H(8C)	109.5	C(11)-C(14)-H(14A)	109.2
C(64B)-C(65B)	1.558(10)	C(63A)-O(3)-Li	117.9(8)	C(7)-C(9A)-H(9A)	93.1	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(64B)-H(64C)	0.9600	C(15)-N(1)-C(2)	117.5(7)	C(7)-C(9A)-H(9B)	121.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(64B)-H(64D)	0.9599	C(15)-N(1)-Tb	123.9(5)	H(9A)-C(9A)-H(9B)	109.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.7
C(65B)-C(66B)	1.524(10)	C(2)-N(1)-Tb	113.4(5)	C(7)-C(9A)-H(9C)	112.3	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(65B)-H(65C)	0.9601	C(17)-N(2)-C(20)	116.6(7)	H(9A)-C(9A)-H(9C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(65B)-H(65D)	0.9601	C(17)-N(2)-Tb	120.1(6)	H(9B)-C(9A)-H(9C)	109.5	N(1)-C(15)-C(16)	122.5(7)
C(66B)-H(66C)	0.9600	C(20)-N(2)-Tb	121.8(5)	C(7)-C(10A)-H(10A)	115.5	N(1)-C(15)-C(18)	125.1(6)
C(66B)-H(66D)	0.9600	C(46)-N(3)-C(33)	123.5(6)	C(7)-C(10A)-H(10B)	105.2	C(16)-C(15)-C(18)	112.0(7)
C(67)-C(68)	1.3900	C(46)-N(3)-Tb	120.9(6)	H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5	C(15)-C(16)-C(17)	129.3(8)
C(67)-C(72)	1.3900	C(33)-N(3)-Tb	111.9(5)	C(7)-C(10A)-H(10C)	107.5	C(15)-C(16)-H(16)	115.3
C(67)-H(67)	0.9300	C(48)-N(4)-C(51)	110.8(7)	H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(17)-C(16)-H(16)	115.4
C(68)-C(69)	1.3900	C(48)-N(4)-Tb	123.4(6)	H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5	N(2)-C(17)-C(16)	124.7(8)
C(68)-H(68)	0.9300	C(51)-N(4)-Tb	125.5(5)	C(7)-C(8B)-H(8D)	111.3	N(2)-C(17)-C(19)	117.4(8)
C(69)-C(70)	1.3900	C(6)-C(1)-C(2)	124.7(8)	C(7)-C(8B)-H(8E)	108.3	C(16)-C(17)-C(19)	117.5(7)
C(69)-H(69)	0.9300	C(6)-C(1)-O(1)	121.5(8)	H(8D)-C(8B)-H(8E)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.4
C(70)-C(71)	1.3900	C(2)-C(1)-O(1)	113.8(7)	C(7)-C(8B)-H(8F)	108.8	C(15)-C(18)-H(18B)	109.0
C(70)-H(70)	0.9300	C(1)-C(2)-C(3)	118.3(7)	H(8D)-C(8B)-H(8F)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(71)-C(72)	1.3900	C(1)-C(2)-N(1)	116.8(7)	H(8E)-C(8B)-H(8F)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	110.0
C(71)-H(71)	0.9300	C(3)-C(2)-N(1)	124.2(8)	C(7)-C(9B)-H(9D)	109.4	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(72)-H(72)	0.9300	C(2)-C(3)-C(4)	121.9(8)	C(7)-C(9B)-H(9E)	108.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-Tb-O(1)	79.8(2)	C(2)-C(3)-H(3)	118.9	H(9D)-C(9B)-H(9E)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.7
O(2)-Tb-N(1)	85.7(2)	C(4)-C(3)-H(3)	119.2	C(7)-C(9B)-H(9F)	110.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.3
O(1)-Tb-N(1)	67.8(2)	C(5)-C(4)-C(3)	117.0(8)	H(9D)-C(9B)-H(9F)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
O(2)-Tb-N(4)	143.7(2)	C(5)-C(4)-C(7)	120.0(8)	H(9E)-C(9B)-H(9F)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.4

H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(38)-C(41A)-H(41A)	108.5	N(3)-C(46)-C(49)	119.0(8)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.4	C(38)-C(41A)-H(41B)	108.4	C(47)-C(46)-C(49)	117.6(7)
C(25)-C(20)-N(2)	123.9(8)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.4	H(41A)-C(41A)-H(41B)	109.5	C(48)-C(47)-C(46)	130.9(7)
C(25)-C(20)-C(21)	121.2(8)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(38)-C(41A)-H(41C)	111.5	C(48)-C(47)-H(47)	114.5
N(2)-C(20)-C(21)	114.4(7)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.6	H(41A)-C(41A)-H(41C)	109.4	C(46)-C(47)-H(47)	114.6
C(22)-C(21)-C(20)	118.5(8)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	H(41B)-C(41A)-H(41C)	109.5	N(4)-C(48)-C(47)	124.6(7)
C(22)-C(21)-C(26)	121.2(8)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(38)-C(39B)-H(39D)	111.4	N(4)-C(48)-C(50)	124.5(8)
C(20)-C(21)-C(26)	120.0(8)	O(2)-C(32)-C(37)	125.7(7)	C(38)-C(39B)-H(39E)	105.4	C(47)-C(48)-C(50)	110.6(7)
C(23)-C(22)-C(21)	119.4(9)	O(2)-C(32)-C(33)	119.8(7)	H(39D)-C(39B)-H(39E)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.3
C(23)-C(22)-H(22)	120.3	C(37)-C(32)-C(33)	114.5(7)	C(38)-C(39B)-H(39F)	111.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.0
C(21)-C(22)-H(22)	120.3	C(34)-C(33)-N(3)	124.2(7)	H(39D)-C(39B)-H(39F)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5
C(24)-C(23)-C(22)	121.0(10)	C(34)-C(33)-C(32)	124.1(7)	H(39E)-C(39B)-H(39F)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.0
C(24)-C(23)-H(23)	119.4	N(3)-C(33)-C(32)	111.6(7)	C(38)-C(40B)-H(40D)	110.3	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5
C(22)-C(23)-H(23)	119.6	C(35)-C(34)-C(33)	118.4(9)	C(38)-C(40B)-H(40E)	107.6	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
C(23)-C(24)-C(25)	122.0(9)	C(35)-C(34)-H(34)	120.6	H(40D)-C(40B)-H(40E)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.4
C(23)-C(24)-H(24)	119.1	C(33)-C(34)-H(34)	120.9	C(38)-C(40B)-H(40F)	110.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.6
C(25)-C(24)-H(24)	119.0	C(34)-C(35)-C(36)	117.9(9)	H(40D)-C(40B)-H(40F)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
C(20)-C(25)-C(24)	117.3(8)	C(34)-C(35)-C(38)	118.7(9)	H(40E)-C(40B)-H(40F)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.4
C(20)-C(25)-C(29)	122.3(8)	C(36)-C(35)-C(38)	122.9(8)	C(38)-C(41B)-H(41D)	110.0	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
C(24)-C(25)-C(29)	120.3(9)	C(37)-C(36)-C(35)	128.9(9)	C(38)-C(41B)-H(41E)	109.6	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(21)-C(26)-C(27)	115.3(10)	C(37)-C(36)-H(36)	115.6	H(41D)-C(41B)-H(41E)	109.5	C(52)-C(51)-C(56)	119.1(9)
C(21)-C(26)-C(28)	115.5(9)	C(35)-C(36)-H(36)	115.5	C(38)-C(41B)-H(41F)	108.8	C(52)-C(51)-N(4)	123.6(8)
C(27)-C(26)-C(28)	103.2(8)	C(36)-C(37)-C(32)	115.6(8)	H(41D)-C(41B)-H(41F)	109.5	C(56)-C(51)-N(4)	117.2(9)
C(21)-C(26)-H(26)	107.4	C(36)-C(37)-C(42)	125.8(9)	H(41E)-C(41B)-H(41F)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	119.6(8)
C(27)-C(26)-H(26)	107.6	C(32)-C(37)-C(42)	118.6(8)	C(37)-C(42)-C(44)	111.0(9)	C(53)-C(52)-C(57)	120.3(9)
C(28)-C(26)-H(26)	107.4	C(39B)-C(38)-C(40B)	114.2(10)	C(37)-C(42)-C(43)	111.8(9)	C(51)-C(52)-C(57)	119.5(9)
C(26)-C(27)-H(27A)	109.9	C(39B)-C(38)-C(35)	110.2(7)	C(44)-C(42)-C(43)	104.8(9)	C(52)-C(53)-C(54)	122.0(9)
C(26)-C(27)-H(27B)	110.0	C(40B)-C(38)-C(35)	108.5(8)	C(37)-C(42)-C(45)	111.8(8)	C(52)-C(53)-H(53)	119.1
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(41A)-C(38)-C(35)	121.3(12)	C(44)-C(42)-C(45)	110.7(10)	C(54)-C(53)-H(53)	118.9
C(26)-C(27)-H(27C)	109.6	C(41A)-C(38)-C(40A)	108.9(11)	C(43)-C(42)-C(45)	106.6(8)	C(53)-C(54)-C(55)	117.3(8)
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(35)-C(38)-C(40A)	102.3(11)	C(42)-C(43)-H(43A)	109.3	C(53)-C(54)-H(54)	121.2
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(39B)-C(38)-C(41B)	108.6(7)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	121.5
C(26)-C(28)-H(28A)	109.6	C(40B)-C(38)-C(41B)	109.2(9)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(56)-C(55)-C(54)	121.3(9)
C(26)-C(28)-H(28B)	109.3	C(35)-C(38)-C(41B)	106.0(6)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.6	C(56)-C(55)-H(55)	119.3
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(41A)-C(38)-C(39A)	106.0(10)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.3
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	C(35)-C(38)-C(39A)	113.9(11)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	119.2(10)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(40A)-C(38)-C(39A)	102.8(10)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.2	C(55)-C(56)-C(60)	118.0(8)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(39A)-H(39A)	109.4	C(42)-C(44)-H(44B)	110.2	C(51)-C(56)-C(60)	122.7(9)
C(31)-C(29)-C(30)	108.0(8)	C(38)-C(39A)-H(39B)	112.1	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(58)-C(57)-C(52)	111.9(8)
C(31)-C(29)-C(25)	109.3(8)	H(39A)-C(39A)-H(39B)	109.5	C(42)-C(44)-H(44C)	109.1	C(58)-C(57)-C(59)	114.7(9)
C(30)-C(29)-C(25)	114.1(9)	C(38)-C(39A)-H(39C)	106.9	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.4	C(52)-C(57)-C(59)	108.1(9)
C(31)-C(29)-H(29)	108.4	H(39A)-C(39A)-H(39C)	109.5	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.4	C(58)-C(57)-H(57)	107.2
C(30)-C(29)-H(29)	108.4	H(39B)-C(39A)-H(39C)	109.5	C(42)-C(45)-H(45A)	109.3	C(52)-C(57)-H(57)	107.4
C(25)-C(29)-H(29)	108.5	C(38)-C(40A)-H(40A)	105.8	C(42)-C(45)-H(45B)	109.8	C(59)-C(57)-H(57)	107.3
C(29)-C(30)-H(30A)	109.6	C(38)-C(40A)-H(40B)	108.7	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.7
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(40A)-C(40A)-H(40B)	109.5	C(42)-C(45)-H(45C)	109.4	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(40A)-H(40C)	113.7	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.4	H(40A)-C(40A)-H(40C)	109.5	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.2
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(40B)-C(40A)-H(40C)	109.5	N(3)-C(46)-C(47)	122.6(6)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5

H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	H(65A)-C(65A)-H(65B)	108.1	C(68)-C(67)-C(72)	120.0
C(57)-C(59)-H(59A)	109.4	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	O(3)-C(66A)-C(65A)	107.7(9)	C(68)-C(67)-H(67)	120.0
C(57)-C(59)-H(59B)	109.3	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	O(3)-C(66A)-H(66A)	111.0	C(72)-C(67)-H(67)	120.0
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(65A)-C(66A)-H(66A)	118.1	C(67)-C(68)-C(69)	120.0
C(57)-C(59)-H(59C)	109.7	O(3)-C(63A)-C(64A)	111.3(9)	O(3)-C(66A)-H(66B)	109.3	C(67)-C(68)-H(68)	120.0
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	O(3)-C(63A)-H(63A)	112.1	C(65A)-C(66A)-H(66B)	101.7	C(69)-C(68)-H(68)	120.0
H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	C(64A)-C(63A)-H(63A)	116.3	H(66A)-C(66A)-H(66B)	108.5	C(70)-C(69)-C(68)	120.0
C(56)-C(60)-C(62)	110.9(8)	O(3)-C(63A)-H(63B)	104.0	O(3)-C(63B)-C(64B)	97.5(11)	C(70)-C(69)-H(69)	120.0
C(56)-C(60)-C(61)	110.6(10)	C(64A)-C(63A)-H(63B)	103.7	O(3)-C(63B)-H(63C)	103.9	C(68)-C(69)-H(69)	120.0
C(62)-C(60)-C(61)	111.4(8)	H(63A)-C(63A)-H(63B)	108.3	C(64B)-C(63B)-H(63C)	107.5	C(71)-C(70)-C(69)	120.0
C(56)-C(60)-H(60)	107.9	C(65A)-C(64A)-C(63A)	97.7(8)	O(3)-C(63B)-H(63D)	116.2	C(71)-C(70)-H(70)	120.0
C(62)-C(60)-H(60)	107.9	C(65A)-C(64A)-H(64A)	102.6	C(64B)-C(63B)-H(63D)	120.6	C(69)-C(70)-H(70)	120.0
C(61)-C(60)-H(60)	108.0	C(63A)-C(64A)-H(64A)	105.0	C(63B)-C(64B)-C(65B)	112.3(16)	C(70)-C(71)-C(72)	120.0
C(60)-C(61)-H(61A)	109.7	C(65A)-C(64A)-H(64B)	122.3	C(63B)-C(64B)-H(64D)	101.1	C(70)-C(71)-H(71)	120.0
C(60)-C(61)-H(61B)	109.3	C(63A)-C(64A)-H(64B)	117.8	C(65B)-C(64B)-H(64D)	130.0	C(72)-C(71)-H(71)	120.0
H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	H(64A)-C(64A)-H(64B)	109.2	C(66B)-C(65B)-C(64B)	100.7(16)	C(71)-C(72)-C(67)	120.0
C(60)-C(61)-H(61C)	109.4	C(64A)-C(65A)-C(66A)	106.2(9)	O(3)-C(66B)-C(65B)	106.0(15)	C(71)-C(72)-H(72)	120.0
H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	C(64A)-C(65A)-H(65A)	118.9	O(3)-C(66B)-H(66C)	115.5	C(67)-C(72)-H(72)	120.0
H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	C(66A)-C(65A)-H(65A)	118.6	C(65B)-C(66B)-H(66C)	125.4		
C(60)-C(62)-H(62A)	109.4	C(64A)-C(65A)-H(65B)	99.4	O(3)-C(66B)-H(66D)	109.7		
C(60)-C(62)-H(62B)	109.4	C(66A)-C(65A)-H(65B)	102.8	C(65B)-C(66B)-H(66D)	86.6		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 9. Distances [Å] et angles [deg] pour **8b** (chapitre 3).

Ce-O(1)	2.366(2)	N(4)-C(51)	1.429(4)	C(11)-C(13)	1.529(5)	C(20)-C(21)	1.411(5)
Ce-O(2)	2.377(2)	C(1)-C(6)	1.413(4)	C(11)-C(12)	1.532(4)	C(20)-C(25)	1.418(4)
Ce-N(3)	2.502(2)	C(1)-C(2)	1.422(4)	C(11)-C(14)	1.548(5)	C(21)-C(22)	1.398(5)
Ce-N(1)	2.514(2)	C(2)-C(3)	1.398(4)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(21)-C(26)	1.530(5)
Ce-N(2)	2.519(2)	C(3)-C(4)	1.391(4)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(22)-C(23)	1.380(6)
Ce-N(4)	2.541(2)	C(3)-H(3)	0.9300	C(12)-H(12C)	0.9600	C(22)-H(22)	0.9300
Li-O(2)	1.957(7)	C(4)-C(5)	1.388(5)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(23)-C(24)	1.390(6)
Li-O(1)	1.990(6)	C(4)-C(7)	1.548(4)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(23)-H(23)	0.9300
Li-O(4)	1.991(7)	C(5)-C(6)	1.403(4)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(24)-C(25)	1.394(5)
Li-O(3)	2.062(7)	C(5)-H(5)	0.9300	C(14)-H(14A)	0.9600	C(24)-H(24)	0.9300
O(1)-C(1)	1.356(3)	C(6)-C(11)	1.533(4)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(25)-C(29)	1.528(5)
O(2)-C(32)	1.360(3)	C(7)-C(8)	1.490(5)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(26)-C(28)	1.523(5)
O(3)-C(63)	1.421(5)	C(7)-C(9)	1.543(6)	C(15)-C(16)	1.405(4)	C(26)-C(27)	1.546(6)
O(3)-C(66)	1.474(5)	C(7)-C(10)	1.543(6)	C(15)-C(18)	1.511(4)	C(26)-H(26)	0.9800
O(4)-C(70)	1.390(6)	C(8)-H(8A)	0.9600	C(16)-C(17)	1.394(4)	C(27)-H(27A)	0.9600
O(4)-C(67)	1.428(5)	C(8)-H(8B)	0.9600	C(16)-H(16)	0.9300	C(27)-H(27B)	0.9600
N(1)-C(15)	1.322(4)	C(8)-H(8C)	0.9600	C(17)-C(19)	1.519(4)	C(27)-H(27C)	0.9600
N(1)-C(2)	1.428(4)	C(9)-H(9A)	0.9600	C(18)-H(18A)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600
N(2)-C(17)	1.347(4)	C(9)-H(9B)	0.9600	C(18)-H(18B)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600
N(2)-C(20)	1.430(4)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(18)-H(18C)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600
N(3)-C(46)	1.338(4)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(19)-H(19A)	0.9600	C(29)-C(30)	1.522(6)
N(3)-C(33)	1.421(4)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(19)-H(19B)	0.9600	C(29)-C(31)	1.540(5)
N(4)-C(48)	1.344(4)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(19)-H(19C)	0.9600	C(29)-H(29)	0.9800

Partie expérimentale

C(30)-H(30A)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600	C(69)-H(69A)	0.9700	O(1)-C(1)-C(6)	123.8(3)
C(30)-H(30B)	0.9600	C(50)-H(50C)	0.9600	C(69)-H(69B)	0.9700	O(1)-C(1)-C(2)	116.7(2)
C(30)-H(30C)	0.9600	C(51)-C(52)	1.409(5)	C(70)-H(70A)	0.9700	C(6)-C(1)-C(2)	119.6(2)
C(31)-H(31A)	0.9600	C(51)-C(56)	1.415(4)	C(70)-H(70B)	0.9700	C(3)-C(2)-C(1)	120.5(3)
C(31)-H(31B)	0.9600	C(52)-C(53)	1.402(5)	O(1)-Ce-O(2)	76.13(8)	C(3)-C(2)-N(1)	124.1(3)
C(31)-H(31C)	0.9600	C(52)-C(57)	1.523(5)	O(1)-Ce-N(3)	89.30(8)	C(1)-C(2)-N(1)	115.1(2)
C(32)-C(33)	1.403(4)	C(53)-C(54)	1.362(6)	O(2)-Ce-N(3)	65.86(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(32)-C(37)	1.419(4)	C(53)-H(53)	0.9300	O(1)-Ce-N(1)	65.47(7)	C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(33)-C(34)	1.396(4)	C(54)-C(55)	1.377(6)	O(2)-Ce-N(1)	87.58(8)	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(34)-C(35)	1.379(4)	C(54)-H(54)	0.9300	N(3)-Ce-N(1)	147.58(10)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(3)
C(34)-H(34)	0.9300	C(55)-C(56)	1.379(5)	O(1)-Ce-N(2)	137.29(8)	C(5)-C(4)-C(7)	120.9(3)
C(35)-C(36)	1.384(5)	C(55)-H(55)	0.9300	O(2)-Ce-N(2)	94.01(8)	C(3)-C(4)-C(7)	121.2(3)
C(35)-C(38)	1.538(4)	C(56)-C(60)	1.531(5)	N(3)-Ce-N(2)	124.84(10)	C(4)-C(5)-C(6)	124.4(3)
C(36)-C(37)	1.397(5)	C(57)-C(59)	1.540(6)	N(1)-Ce-N(2)	72.76(9)	C(4)-C(5)-H(5)	117.8
C(36)-H(36)	0.9300	C(57)-C(58)	1.552(6)	O(1)-Ce-N(4)	97.42(8)	C(6)-C(5)-H(5)	117.8
C(37)-C(42)	1.528(5)	C(57)-H(57)	0.9800	O(2)-Ce-N(4)	139.04(8)	C(5)-C(6)-C(1)	117.0(3)
C(38)-C(39)	1.455(7)	C(58)-H(58A)	0.9600	N(3)-Ce-N(4)	73.75(9)	C(5)-C(6)-C(11)	121.2(3)
C(38)-C(40)	1.498(7)	C(58)-H(58B)	0.9600	N(1)-Ce-N(4)	127.07(9)	C(1)-C(6)-C(11)	121.8(3)
C(38)-C(41)	1.529(6)	C(58)-H(58C)	0.9600	N(2)-Ce-N(4)	115.09(8)	C(8)-C(7)-C(9)	109.5(4)
C(39)-H(39A)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600	O(2)-Li-O(1)	95.6(3)	C(8)-C(7)-C(10)	110.5(4)
C(39)-H(39B)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600	O(2)-Li-O(4)	113.0(3)	C(9)-C(7)-C(10)	106.8(3)
C(39)-H(39C)	0.9600	C(59)-H(59C)	0.9600	O(1)-Li-O(4)	112.4(3)	C(8)-C(7)-C(4)	112.4(3)
C(40)-H(40A)	0.9600	C(60)-C(61)	1.518(5)	O(2)-Li-O(3)	129.6(3)	C(9)-C(7)-C(4)	108.5(3)
C(40)-H(40B)	0.9600	C(60)-C(62)	1.527(5)	O(1)-Li-O(3)	112.6(3)	C(10)-C(7)-C(4)	108.9(3)
C(40)-H(40C)	0.9600	C(60)-H(60)	0.9800	O(4)-Li-O(3)	94.3(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(41)-H(41A)	0.9600	C(61)-H(61A)	0.9600	C(1)-O(1)-Li	117.7(2)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
C(41)-H(41B)	0.9600	C(61)-H(61B)	0.9600	C(1)-O(1)-Ce	113.94(19)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(41)-H(41C)	0.9600	C(61)-H(61C)	0.9600	Li-O(1)-Ce	93.0(2)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
C(42)-C(43)	1.525(6)	C(62)-H(62A)	0.9600	C(32)-O(2)-Li	129.0(3)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(42)-C(44)	1.544(7)	C(62)-H(62B)	0.9600	C(32)-O(2)-Ce	115.42(19)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(42)-C(45)	1.546(5)	C(62)-H(62C)	0.9600	Li-O(2)-Ce	93.50(19)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5
C(43)-H(43A)	0.9600	C(63)-C(64)	1.561(7)	C(63)-O(3)-C(66)	105.0(4)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5
C(43)-H(43B)	0.9600	C(63)-H(63A)	0.9700	C(63)-O(3)-Li	133.5(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(43)-H(43C)	0.9600	C(63)-H(63B)	0.9700	C(66)-O(3)-Li	117.7(3)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5
C(44)-H(44A)	0.9600	C(64)-C(65)	1.453(8)	C(70)-O(4)-C(67)	105.5(4)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(44)-H(44B)	0.9600	C(64)-H(64A)	0.9700	C(70)-O(4)-Li	117.9(4)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(44)-H(44C)	0.9600	C(64)-H(64B)	0.9700	C(67)-O(4)-Li	135.9(4)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5
C(45)-H(45A)	0.9600	C(65)-C(66)	1.476(7)	C(15)-N(1)-C(2)	122.4(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5
C(45)-H(45B)	0.9600	C(65)-H(65A)	0.9700	C(15)-N(1)-Ce	125.43(18)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(45)-H(45C)	0.9600	C(65)-H(65B)	0.9700	C(2)-N(1)-Ce	109.36(17)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5
C(46)-C(47)	1.412(4)	C(66)-H(66A)	0.9700	C(17)-N(2)-C(20)	115.6(2)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(46)-C(49)	1.527(4)	C(66)-H(66B)	0.9700	C(17)-N(2)-Ce	123.4(2)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(47)-C(48)	1.382(5)	C(67)-C(68)	1.536(7)	C(20)-N(2)-Ce	120.59(17)	C(13)-C(11)-C(12)	108.4(3)
C(47)-H(47)	0.9300	C(67)-H(67A)	0.9700	C(46)-N(3)-C(33)	121.3(3)	C(13)-C(11)-C(6)	110.9(3)
C(48)-C(50)	1.526(4)	C(67)-H(67B)	0.9700	C(46)-N(3)-Ce	124.21(19)	C(12)-C(11)-C(6)	112.5(3)
C(49)-H(49A)	0.9600	C(68)-C(69)	1.480(4)	C(33)-N(3)-Ce	111.23(18)	C(13)-C(11)-C(14)	109.1(3)
C(49)-H(49B)	0.9600	C(68)-H(68A)	0.9700	C(48)-N(4)-C(51)	115.2(2)	C(12)-C(11)-C(14)	106.3(3)
C(49)-H(49C)	0.9600	C(68)-H(68B)	0.9700	C(48)-N(4)-Ce	122.2(2)	C(6)-C(11)-C(14)	109.5(3)
C(50)-H(50A)	0.9600	C(69)-C(70)	1.491(4)	C(51)-N(4)-Ce	122.04(17)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5

Partie expérimentale

C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(35)-C(34)-C(33)	121.4(3)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.2(4)	C(35)-C(34)-H(34)	119.3	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.4	C(33)-C(34)-H(34)	119.3	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.4	C(34)-C(35)-C(36)	117.1(3)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	118.2(4)	C(34)-C(35)-C(38)	121.8(3)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	119.6(3)	C(36)-C(35)-C(38)	121.1(3)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	122.3(3)	C(35)-C(36)-C(37)	124.6(3)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(28)-C(26)-C(21)	113.4(3)	C(35)-C(36)-H(36)	117.7	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	110.0(3)	C(37)-C(36)-H(36)	117.7	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	113.2(3)	C(36)-C(37)-C(32)	117.1(3)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	106.6	C(36)-C(37)-C(42)	121.2(3)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	106.6	C(32)-C(37)-C(42)	121.7(3)	N(3)-C(46)-C(47)	123.1(3)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	106.6	C(39)-C(38)-C(40)	107.7(5)	N(3)-C(46)-C(49)	123.1(3)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(39)-C(38)-C(41)	108.4(4)	C(47)-C(46)-C(49)	113.8(3)
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(40)-C(38)-C(41)	106.6(4)	C(48)-C(47)-C(46)	130.7(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(39)-C(38)-C(35)	114.0(3)	C(48)-C(47)-H(47)	114.7
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(40)-C(38)-C(35)	110.5(4)	C(46)-C(47)-H(47)	114.7
N(1)-C(15)-C(16)	123.0(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(41)-C(38)-C(35)	109.3(3)	N(4)-C(48)-C(47)	125.9(3)
N(1)-C(15)-C(18)	122.6(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	N(4)-C(48)-C(50)	119.5(3)
C(16)-C(15)-C(18)	114.4(3)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	114.6(3)
C(17)-C(16)-C(15)	129.6(3)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	115.2	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	115.2	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5
N(2)-C(17)-C(16)	125.6(3)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5
N(2)-C(17)-C(19)	119.7(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5
C(16)-C(17)-C(19)	114.7(3)	C(30)-C(29)-C(25)	110.5(3)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	109.0(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(29)-C(31)	112.6(4)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	108.2	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	108.2	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	108.2	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(52)-C(51)-C(56)	120.6(3)
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	C(52)-C(51)-N(4)	118.5(3)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(56)-C(51)-N(4)	120.8(3)
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	117.9(3)
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(43)-C(42)-C(37)	109.3(4)	C(53)-C(52)-C(57)	121.1(3)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(43)-C(42)-C(44)	110.4(4)	C(51)-C(52)-C(57)	121.0(3)
C(21)-C(20)-C(25)	120.5(3)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(37)-C(42)-C(44)	111.0(4)	C(54)-C(53)-C(52)	121.0(4)
C(21)-C(20)-N(2)	118.9(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(43)-C(42)-C(45)	107.0(4)	C(54)-C(53)-H(53)	119.5
C(25)-C(20)-N(2)	120.5(3)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(42)-C(45)	113.2(3)	C(52)-C(53)-H(53)	119.5
C(22)-C(21)-C(20)	118.7(3)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(45)	105.9(4)	C(53)-C(54)-C(55)	120.7(4)
C(22)-C(21)-C(26)	120.6(3)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.7
C(20)-C(21)-C(26)	120.7(3)	O(2)-C(32)-C(33)	117.9(3)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.7
C(23)-C(22)-C(21)	120.8(4)	O(2)-C(32)-C(37)	123.2(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(56)-C(55)-C(54)	121.2(4)
C(23)-C(22)-H(22)	119.6	C(33)-C(32)-C(37)	119.0(3)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.4
C(21)-C(22)-H(22)	119.6	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.4
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(4)	C(34)-C(33)-N(3)	123.4(3)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	118.2(3)
C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(32)-C(33)-N(3)	115.6(2)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	119.4(3)

C(51)-C(56)-C(60)	122.4(3)	C(61)-C(60)-H(60)	107.9	C(65)-C(64)-H(64A)	110.5	H(67A)-C(67)-H(67B)	109.2
C(52)-C(57)-C(59)	114.0(3)	C(56)-C(60)-H(60)	107.9	C(63)-C(64)-H(64A)	110.5	C(69)-C(68)-C(67)	108.9(5)
C(52)-C(57)-C(58)	114.0(4)	C(62)-C(60)-H(60)	107.9	C(65)-C(64)-H(64B)	110.5	C(69)-C(68)-H(68A)	109.9
C(59)-C(57)-C(58)	108.6(3)	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5	C(63)-C(64)-H(64B)	110.5	C(67)-C(68)-H(68A)	109.9
C(52)-C(57)-H(57)	106.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64B)	108.7	C(69)-C(68)-H(68B)	109.9
C(59)-C(57)-H(57)	106.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(64)-C(65)-C(66)	105.4(5)	C(67)-C(68)-H(68B)	109.9
C(58)-C(57)-H(57)	106.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5	C(64)-C(65)-H(65A)	110.7	H(68A)-C(68)-H(68B)	108.3
C(57)-C(58)-H(58A)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	C(66)-C(65)-H(65A)	110.7	C(68)-C(69)-C(70)	100.2(5)
C(57)-C(58)-H(58B)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	C(64)-C(65)-H(65B)	110.7	C(68)-C(69)-H(69A)	111.7
H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5	C(66)-C(65)-H(65B)	110.7	C(70)-C(69)-H(69A)	111.7
C(57)-C(58)-H(58C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5	H(65A)-C(65)-H(65B)	108.8	C(68)-C(69)-H(69B)	111.7
H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	C(65)-C(66)-O(3)	106.7(4)	C(70)-C(69)-H(69B)	111.7
H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	C(65)-C(66)-H(66A)	110.4	H(69A)-C(69)-H(69B)	109.5
C(57)-C(59)-H(59A)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	O(3)-C(66)-H(66A)	110.4	O(4)-C(70)-C(69)	110.2(5)
C(57)-C(59)-H(59B)	109.5	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(65)-C(66)-H(66B)	110.4	O(4)-C(70)-H(70A)	109.6
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	O(3)-C(63)-C(64)	105.6(4)	O(3)-C(66)-H(66B)	110.4	C(69)-C(70)-H(70A)	109.6
C(57)-C(59)-H(59C)	109.5	O(3)-C(63)-H(63A)	110.6	H(66A)-C(66)-H(66B)	108.6	O(4)-C(70)-H(70B)	109.6
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	C(64)-C(63)-H(63A)	110.6	O(4)-C(67)-C(68)	102.6(4)	C(69)-C(70)-H(70B)	109.6
H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	O(3)-C(63)-H(63B)	110.6	O(4)-C(67)-H(67A)	111.2	H(70A)-C(70)-H(70B)	108.1
C(61)-C(60)-C(56)	110.7(3)	C(64)-C(63)-H(63B)	110.6	C(68)-C(67)-H(67A)	111.2		
C(61)-C(60)-C(62)	109.8(3)	H(63A)-C(63)-H(63B)	108.7	O(4)-C(67)-H(67B)	111.2		
C(56)-C(60)-C(62)	112.4(3)	C(65)-C(64)-C(63)	106.3(5)	C(68)-C(67)-H(67B)	111.2		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 10. Distances [\AA] et angles [deg] pour **12b** (*chapitre 3*).

Th(1)-O(1)	2.253(4)	N(1)-C(15)	1.330(8)	N(12)-C(102)	1.310(12)	C(8)-H(8B)	0.9600
Th(1)-N(1)	2.370(6)	N(1)-C(2)	1.414(8)	N(12)-C(98)	1.331(11)	C(8)-H(8C)	0.9600
Th(1)-N(2)	2.498(6)	N(2)-C(17)	1.332(9)	N(13)-C(103)	1.294(13)	C(9)-H(9A)	0.9600
Th(1)-N(3)	2.660(6)	N(2)-C(20)	1.444(9)	N(13)-C(107)	1.337(12)	C(9)-H(9B)	0.9600
Th(1)-N(4)	2.688(6)	N(3)-C(36)	1.340(9)	N(14)-C(108)	1.334(11)	C(9)-H(9C)	0.9600
Th(1)-Cl(2)	2.6979(18)	N(3)-C(32)	1.337(9)	N(14)-C(112)	1.339(10)	C(10)-H(10A)	0.9600
Th(1)-Cl(1)	2.7620(16)	N(4)-C(37)	1.344(9)	N(15)-C(117)	1.406(16)	C(10)-H(10B)	0.9600
Th(1)-C(16)	2.972(7)	N(4)-C(41)	1.362(8)	N(15)-C(113)	1.425(17)	C(10)-H(10C)	0.9600
Th(1)-C(15)	2.970(7)	N(5)-C(56)	1.336(9)	C(1)-C(6)	1.404(9)	C(11)-C(14)	1.522(10)
Th(1)-C(17)	3.062(6)	N(5)-C(43)	1.416(9)	C(1)-C(2)	1.413(10)	C(11)-C(12)	1.538(9)
Th(2)-O(2)	2.254(4)	N(6)-C(58)	1.306(9)	C(2)-C(3)	1.390(9)	C(11)-C(13)	1.540(10)
Th(2)-N(5)	2.375(5)	N(6)-C(61)	1.479(9)	C(3)-C(4)	1.390(9)	C(12)-H(12A)	0.9600
Th(2)-N(6)	2.505(5)	N(7)-C(73)	1.325(9)	C(3)-H(3)	0.9300	C(12)-H(12B)	0.9600
Th(2)-N(7)	2.635(6)	N(7)-C(77)	1.365(10)	C(4)-C(5)	1.401(9)	C(12)-H(12C)	0.9600
Th(2)-Cl(4)	2.6984(17)	N(8)-C(78)	1.336(9)	C(4)-C(7)	1.519(9)	C(13)-H(13A)	0.9600
Th(2)-N(8)	2.703(5)	N(8)-C(82)	1.355(9)	C(5)-C(6)	1.396(9)	C(13)-H(13B)	0.9600
Th(2)-Cl(3)	2.7689(16)	N(9)-C(87)	1.309(13)	C(5)-H(5)	0.9300	C(13)-H(13C)	0.9600
Th(2)-C(56)	2.942(6)	N(9)-C(83)	1.349(13)	C(6)-C(11)	1.539(9)	C(14)-H(14A)	0.9600
Th(2)-C(57)	2.970(7)	N(10)-C(88)	1.395(11)	C(7)-C(10)	1.465(14)	C(14)-H(14B)	0.9600
Th(2)-C(58)	3.052(7)	N(10)-C(92)	1.416(12)	C(7)-C(8)	1.465(12)	C(14)-H(14C)	0.9600
O(1)-C(1)	1.346(8)	N(11)-C(93)	1.331(10)	C(7)-C(9)	1.502(13)	C(15)-C(16)	1.412(9)
O(2)-C(42)	1.353(8)	N(11)-C(97)	1.331(10)	C(8)-H(8A)	0.9600	C(15)-C(18)	1.490(10)

Partie expérimentale

C(16)-C(17)	1.444(10)	C(38)-C(39)	1.397(10)	C(60)-H(60A)	0.9600	C(82)-H(82)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300	C(38)-H(38)	0.9300	C(60)-H(60B)	0.9600	C(83)-C(84)	1.358(13)
C(17)-C(19)	1.487(9)	C(39)-C(40)	1.394(10)	C(60)-H(60C)	0.9600	C(83)-H(83)	0.9300
C(18)-H(18A)	0.9600	C(39)-H(39)	0.9300	C(61)-C(66)	1.388(9)	C(84)-C(85)	1.365(13)
C(18)-H(18B)	0.9600	C(40)-C(41)	1.355(9)	C(61)-C(62)	1.398(10)	C(84)-H(84)	0.9300
C(18)-H(18C)	0.9600	C(40)-H(40)	0.9300	C(62)-C(63)	1.406(10)	C(85)-C(86)	1.327(13)
C(19)-H(19A)	0.9600	C(41)-H(41)	0.9300	C(62)-C(67)	1.533(11)	C(85)-H(85)	0.9300
C(19)-H(19B)	0.9600	C(42)-C(43)	1.373(10)	C(63)-C(64)	1.380(11)	C(86)-C(87)	1.403(14)
C(19)-H(19C)	0.9600	C(42)-C(47)	1.429(10)	C(63)-H(63)	0.9300	C(86)-H(86)	0.9300
C(20)-C(21)	1.395(10)	C(43)-C(44)	1.409(9)	C(64)-C(65)	1.364(10)	C(87)-H(87)	0.9300
C(20)-C(25)	1.406(9)	C(44)-C(45)	1.400(9)	C(64)-H(64)	0.9300	C(88)-C(89)	1.313(11)
C(21)-C(22)	1.418(11)	C(44)-H(44)	0.9300	C(65)-C(66)	1.403(10)	C(88)-H(88)	0.9300
C(21)-C(26)	1.521(10)	C(45)-C(46)	1.385(10)	C(65)-H(65)	0.9300	C(89)-C(90)	1.309(12)
C(22)-C(23)	1.387(10)	C(45)-C(48)	1.531(9)	C(66)-C(70)	1.509(10)	C(89)-H(89)	0.9300
C(22)-H(22)	0.9300	C(46)-C(47)	1.387(10)	C(67)-C(69)	1.496(12)	C(90)-C(91)	1.388(14)
C(23)-C(24)	1.362(11)	C(46)-H(46)	0.9300	C(67)-C(68)	1.534(12)	C(90)-H(90)	0.9300
C(23)-H(23)	0.9300	C(47)-C(52)	1.540(10)	C(67)-H(67)	0.9800	C(91)-C(92)	1.328(13)
C(24)-C(25)	1.409(10)	C(48)-C(49)	1.531(11)	C(68)-H(68A)	0.9600	C(91)-H(91)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300	C(48)-C(50)	1.536(11)	C(68)-H(68B)	0.9600	C(92)-H(92)	0.9300
C(25)-C(29)	1.514(10)	C(48)-C(51)	1.537(10)	C(68)-H(68C)	0.9600	C(93)-C(94)	1.373(12)
C(26)-C(27)	1.524(10)	C(49)-H(49A)	0.9600	C(69)-H(69A)	0.9600	C(93)-H(93)	0.9300
C(26)-C(28)	1.564(11)	C(49)-H(49B)	0.9600	C(69)-H(69B)	0.9600	C(94)-C(95)	1.349(12)
C(26)-H(26)	0.9800	C(49)-H(49C)	0.9600	C(69)-H(69C)	0.9600	C(94)-H(94)	0.9300
C(27)-H(27A)	0.9600	C(50)-H(50A)	0.9600	C(70)-C(72)	1.499(11)	C(95)-C(96)	1.402(11)
C(27)-H(27B)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600	C(70)-C(71)	1.552(10)	C(95)-H(95)	0.9300
C(27)-H(27C)	0.9600	C(50)-H(50C)	0.9600	C(70)-H(70)	0.9800	C(96)-C(97)	1.340(11)
C(28)-H(28A)	0.9600	C(51)-H(51A)	0.9600	C(71)-H(71A)	0.9600	C(96)-H(96)	0.9300
C(28)-H(28B)	0.9600	C(51)-H(51B)	0.9600	C(71)-H(71B)	0.9600	C(97)-H(97)	0.9300
C(28)-H(28C)	0.9600	C(51)-H(51C)	0.9600	C(71)-H(71C)	0.9600	C(98)-C(99)	1.339(12)
C(29)-C(31)	1.482(14)	C(52)-C(53)	1.535(11)	C(72)-H(72A)	0.9600	C(98)-H(98)	0.9300
C(29)-C(30)	1.542(14)	C(52)-C(54)	1.546(11)	C(72)-H(72B)	0.9600	C(99)-C(100)	1.362(14)
C(29)-H(29)	0.9800	C(52)-C(55)	1.557(10)	C(72)-H(72C)	0.9600	C(99)-H(99)	0.9300
C(30)-H(30A)	0.9600	C(53)-H(53A)	0.9600	C(73)-C(74)	1.361(11)	C(100)-C(101)	1.375(15)
C(30)-H(30B)	0.9600	C(53)-H(53B)	0.9600	C(73)-H(73)	0.9300	C(100)-H(100)	0.9300
C(30)-H(30C)	0.9600	C(53)-H(53C)	0.9600	C(74)-C(75)	1.366(11)	C(101)-C(102)	1.397(14)
C(31)-H(31A)	0.9600	C(54)-H(54A)	0.9600	C(74)-H(74)	0.9300	C(101)-H(101)	0.9300
C(31)-H(31B)	0.9600	C(54)-H(54B)	0.9600	C(75)-C(76)	1.387(11)	C(102)-H(102)	0.9300
C(31)-H(31C)	0.9600	C(54)-H(54C)	0.9600	C(75)-H(75)	0.9300	C(103)-C(104)	1.404(18)
C(32)-C(33)	1.389(11)	C(55)-H(55A)	0.9600	C(76)-C(77)	1.377(10)	C(103)-H(103)	0.9300
C(32)-H(32)	0.9300	C(55)-H(55B)	0.9600	C(76)-H(76)	0.9300	C(104)-C(105)	1.44(2)
C(33)-C(34)	1.378(11)	C(55)-H(55C)	0.9600	C(77)-H(77)	0.9300	C(104)-H(104)	0.9300
C(33)-H(33)	0.9300	C(56)-C(57)	1.401(9)	C(78)-C(79)	1.375(10)	C(105)-C(106)	1.369(18)
C(34)-C(35)	1.393(12)	C(56)-C(59)	1.504(10)	C(78)-H(78)	0.9300	C(105)-H(105)	0.9300
C(34)-H(34)	0.9300	C(57)-C(58)	1.415(10)	C(79)-C(80)	1.357(10)	C(106)-C(107)	1.332(15)
C(35)-C(36)	1.364(11)	C(57)-H(57)	0.9300	C(79)-H(79)	0.9300	C(106)-H(106)	0.9300
C(35)-H(35)	0.9300	C(58)-C(60)	1.517(9)	C(80)-C(81)	1.356(10)	C(107)-H(107)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300	C(59)-H(59A)	0.9600	C(80)-H(80)	0.9300	C(108)-C(109)	1.380(12)
C(37)-C(38)	1.380(9)	C(59)-H(59B)	0.9600	C(81)-C(82)	1.395(9)	C(108)-H(108)	0.9300
C(37)-H(37)	0.9300	C(59)-H(59C)	0.9600	C(81)-H(81)	0.9300	C(109)-C(110)	1.364(12)

C(109)-H(109)	0.9300	N(7)-Th(2)-N(8)	69.67(17)	C(2)-C(3)-H(3)	119.6	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(110)-C(111)	1.356(11)	Cl(4)-Th(2)-N(8)	78.87(13)	C(3)-C(4)-C(5)	116.6(6)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(110)-H(110)	0.9300	O(2)-Th(2)-Cl(3)	155.44(12)	C(3)-C(4)-C(7)	121.3(6)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(111)-C(112)	1.386(11)	N(5)-Th(2)-Cl(3)	130.38(15)	C(5)-C(4)-C(7)	122.1(6)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(111)-H(111)	0.9300	N(6)-Th(2)-Cl(3)	84.42(12)	C(4)-C(5)-C(6)	125.1(6)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(112)-H(112)	0.9300	N(7)-Th(2)-Cl(3)	81.74(13)	C(4)-C(5)-H(5)	117.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(113)-C(114)	1.256(18)	Cl(4)-Th(2)-Cl(3)	96.55(5)	C(6)-C(5)-H(5)	117.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(113)-H(113)	0.9300	N(8)-Th(2)-Cl(3)	79.94(13)	C(5)-C(6)-C(11)	116.7(6)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(114)-C(115)	1.280(15)	C(1)-O(1)-Th(1)	126.4(4)	C(5)-C(6)-C(11)	122.9(6)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(114)-H(114)	0.9300	C(42)-O(2)-Th(2)	125.2(4)	C(1)-C(6)-C(11)	120.4(6)	N(1)-C(15)-C(16)	116.9(6)
C(115)-C(116)	1.376(17)	C(15)-N(1)-C(2)	126.7(6)	C(10)-C(7)-C(8)	108.1(11)	N(1)-C(15)-C(18)	123.6(6)
C(115)-H(115)	0.9300	C(15)-N(1)-Th(1)	103.1(4)	C(16)-C(7)-C(9)	105.9(10)	C(16)-C(15)-C(18)	119.2(6)
C(116)-C(117)	1.334(17)	C(2)-N(1)-Th(1)	121.5(4)	C(8)-C(7)-C(9)	107.4(10)	C(15)-C(16)-C(17)	125.0(6)
C(116)-H(116)	0.9300	C(17)-N(2)-C(20)	120.6(6)	C(10)-C(7)-C(4)	109.4(7)	C(15)-C(16)-H(16)	117.5
C(117)-H(117)	0.9300	C(17)-N(2)-Th(1)	101.8(4)	C(8)-C(7)-C(4)	113.2(7)	C(17)-C(16)-H(16)	117.5
O(1)-Th(1)-N(1)	65.35(18)	C(20)-N(2)-Th(1)	135.9(4)	C(9)-C(7)-C(4)	112.6(7)	N(2)-C(17)-C(16)	119.8(6)
O(1)-Th(1)-N(2)	118.31(17)	C(36)-N(3)-C(32)	118.2(6)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	123.8(7)
N(1)-Th(1)-N(2)	70.05(18)	C(36)-N(3)-Th(1)	123.3(4)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	116.4(7)
O(1)-Th(1)-N(3)	84.47(17)	C(32)-N(3)-Th(1)	118.6(5)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
N(1)-Th(1)-N(3)	79.19(18)	C(37)-N(4)-C(41)	117.7(6)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
N(2)-Th(1)-N(3)	126.06(18)	C(37)-N(4)-Th(1)	119.3(4)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
O(1)-Th(1)-N(4)	75.68(16)	C(41)-N(4)-Th(1)	123.0(4)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
N(1)-Th(1)-N(4)	132.07(17)	C(56)-N(5)-C(43)	127.4(6)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
N(2)-Th(1)-N(4)	157.46(17)	C(56)-N(5)-Th(2)	101.2(4)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
N(3)-Th(1)-N(4)	70.03(17)	C(43)-N(5)-Th(2)	120.8(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
O(1)-Th(1)-Cl(2)	85.80(13)	C(58)-N(6)-C(61)	122.5(6)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
N(1)-Th(1)-Cl(2)	122.81(14)	C(58)-N(6)-Th(2)	101.7(4)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(2)-Th(1)-Cl(2)	84.56(14)	C(61)-N(6)-Th(2)	134.5(4)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
N(3)-Th(1)-Cl(2)	148.69(12)	C(73)-N(7)-C(77)	116.5(7)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
N(4)-Th(1)-Cl(2)	78.74(13)	C(73)-N(7)-Th(2)	121.3(5)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
O(1)-Th(1)-Cl(1)	155.13(12)	C(77)-N(7)-Th(2)	122.1(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	121.7(7)
N(1)-Th(1)-Cl(1)	130.90(14)	C(78)-N(8)-C(82)	117.5(6)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(2)	122.3(6)
N(2)-Th(1)-Cl(1)	86.51(13)	C(78)-N(8)-Th(2)	123.4(4)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	115.9(6)
N(3)-Th(1)-Cl(1)	81.45(12)	C(82)-N(8)-Th(2)	119.0(4)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	118.3(6)
N(4)-Th(1)-Cl(1)	80.27(12)	C(87)-N(9)-C(83)	115.5(9)	C(14)-C(11)-C(12)	106.9(6)	C(20)-C(21)-C(26)	123.6(7)
Cl(2)-Th(1)-Cl(1)	95.72(6)	C(88)-N(10)-C(92)	113.1(8)	C(14)-C(11)-C(13)	110.0(6)	C(22)-C(21)-C(26)	118.1(6)
O(2)-Th(2)-N(5)	65.48(18)	C(93)-N(11)-C(97)	116.1(7)	C(12)-C(11)-C(13)	108.0(6)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(7)
O(2)-Th(2)-N(6)	120.11(17)	C(102)-N(12)-C(98)	115.6(8)	C(14)-C(11)-C(6)	110.3(5)	C(23)-C(22)-H(22)	120.0
N(5)-Th(2)-N(6)	70.99(17)	C(103)-N(13)-C(107)	116.2(10)	C(12)-C(11)-C(6)	113.1(6)	C(21)-C(22)-H(22)	120.0
O(2)-Th(2)-N(7)	83.78(18)	C(108)-N(14)-C(112)	114.6(8)	C(13)-C(11)-C(6)	108.5(6)	C(22)-C(23)-C(24)	121.1(7)
N(5)-Th(2)-N(7)	79.74(19)	C(117)-N(15)-C(113)	112.4(12)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.4
N(6)-Th(2)-N(7)	126.39(19)	O(1)-C(1)-C(6)	125.3(6)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
O(2)-Th(2)-Cl(4)	85.54(12)	O(1)-C(1)-C(2)	115.1(6)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.1(7)
N(5)-Th(2)-Cl(4)	122.03(15)	C(6)-C(1)-C(2)	119.6(6)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.5
N(6)-Th(2)-Cl(4)	84.54(14)	C(3)-C(2)-N(1)	126.9(6)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.5
N(7)-Th(2)-Cl(4)	148.33(13)	C(3)-C(2)-C(1)	121.2(6)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	117.9(7)
O(2)-Th(2)-N(8)	76.47(16)	N(1)-C(2)-C(1)	111.1(6)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	120.6(7)
N(5)-Th(2)-N(8)	133.18(17)	C(4)-C(3)-C(2)	120.8(6)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	121.5(7)
N(6)-Th(2)-N(8)	155.64(17)	C(4)-C(3)-H(3)	119.6	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	111.7(6)

Partie expérimentale

C(21)-C(26)-C(28)	111.0(7)	C(35)-C(36)-H(36)	118.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	C(58)-C(60)-H(60B)	109.5
C(27)-C(26)-C(28)	110.2(6)	N(4)-C(37)-C(38)	122.8(7)	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5
C(21)-C(26)-H(26)	107.9	N(4)-C(37)-H(37)	118.6	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(58)-C(60)-H(60C)	109.5
C(27)-C(26)-H(26)	107.9	C(38)-C(37)-H(37)	118.6	C(48)-C(51)-H(51A)	109.5	H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5
C(28)-C(26)-H(26)	107.9	C(37)-C(38)-C(39)	118.8(7)	C(48)-C(51)-H(51B)	109.5	H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38)	120.6	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5	C(66)-C(61)-C(62)	123.2(7)
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(39)-C(38)-H(38)	120.6	C(48)-C(51)-H(51C)	109.5	C(66)-C(61)-N(6)	121.9(6)
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	118.3(6)	H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5	C(62)-C(61)-N(6)	114.8(6)
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(40)-C(39)-H(39)	120.9	H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5	C(61)-C(62)-C(63)	117.4(7)
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39)	120.9	C(53)-C(52)-C(47)	109.2(6)	C(61)-C(62)-C(67)	123.3(7)
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	119.5(7)	C(53)-C(52)-C(54)	109.0(6)	C(63)-C(62)-C(67)	119.3(7)
C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(41)-C(40)-H(40)	120.3	C(47)-C(52)-C(54)	110.7(6)	C(64)-C(63)-C(62)	120.4(7)
C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	120.3	C(53)-C(52)-C(55)	108.2(6)	C(64)-C(63)-H(63)	119.8
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	N(4)-C(41)-C(40)	122.9(7)	C(47)-C(52)-C(55)	112.1(6)	C(62)-C(63)-H(63)	119.8
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	N(4)-C(41)-H(41)	118.5	C(54)-C(52)-C(55)	107.5(7)	C(65)-C(64)-C(63)	120.4(7)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(40)-C(41)-H(41)	118.5	C(52)-C(53)-H(53A)	109.5	C(65)-C(64)-H(64)	119.8
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	O(2)-C(42)-C(43)	116.7(6)	C(52)-C(53)-H(53B)	109.5	C(63)-C(64)-H(64)	119.8
C(31)-C(29)-C(25)	115.2(8)	O(2)-C(42)-C(47)	124.0(6)	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5	C(64)-C(65)-C(66)	122.0(7)
C(31)-C(29)-C(30)	109.5(9)	C(43)-C(42)-C(47)	119.4(6)	C(52)-C(53)-H(53C)	109.5	C(64)-C(65)-H(65)	119.0
C(25)-C(29)-C(30)	111.6(7)	C(42)-C(43)-C(44)	122.4(6)	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5	C(66)-C(65)-H(65)	119.0
C(31)-C(29)-H(29)	106.7	C(42)-C(43)-N(5)	111.6(6)	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5	C(61)-C(66)-C(65)	116.5(7)
C(25)-C(29)-H(29)	106.7	C(44)-C(43)-N(5)	125.7(6)	C(52)-C(54)-H(54A)	109.5	C(61)-C(66)-C(70)	124.1(7)
C(30)-C(29)-H(29)	106.7	C(45)-C(44)-C(43)	118.9(6)	C(52)-C(54)-H(54B)	109.5	C(65)-C(66)-C(70)	119.4(6)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(45)-C(44)-H(44)	120.5	H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5	C(69)-C(67)-C(62)	111.5(7)
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(43)-C(44)-H(44)	120.5	C(52)-C(54)-H(54C)	109.5	C(69)-C(67)-C(68)	109.9(7)
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(46)-C(45)-C(44)	117.9(6)	H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5	C(62)-C(67)-C(68)	110.9(7)
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	C(46)-C(45)-C(48)	119.6(6)	H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5	C(69)-C(67)-H(67)	108.2
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(44)-C(45)-C(48)	122.4(6)	C(52)-C(55)-H(55A)	109.5	C(62)-C(67)-H(67)	108.2
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(47)-C(46)-C(45)	124.6(6)	C(52)-C(55)-H(55B)	109.5	C(68)-C(67)-H(67)	108.2
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(47)-C(46)-H(46)	117.7	H(55A)-C(55)-H(55B)	109.5	C(67)-C(68)-H(68A)	109.5
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(45)-C(46)-H(46)	117.7	C(52)-C(55)-H(55C)	109.5	C(67)-C(68)-H(68B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(46)-C(47)-C(42)	116.8(6)	H(55A)-C(55)-H(55C)	109.5	H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(46)-C(47)-C(52)	122.5(6)	H(55B)-C(55)-H(55C)	109.5	C(67)-C(68)-H(68C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(47)-C(52)	120.6(6)	N(5)-C(56)-C(57)	118.5(6)	H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(45)-C(48)-C(49)	109.3(6)	N(5)-C(56)-C(59)	122.0(6)	H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5
N(3)-C(32)-C(33)	122.6(7)	C(45)-C(48)-C(50)	113.0(6)	C(57)-C(56)-C(59)	119.4(6)	C(67)-C(69)-H(69A)	109.5
N(3)-C(32)-H(32)	118.7	C(49)-C(48)-C(50)	107.7(7)	C(56)-C(57)-C(58)	126.3(7)	C(67)-C(69)-H(69B)	109.5
C(33)-C(32)-H(32)	118.7	C(45)-C(48)-C(51)	109.0(6)	C(56)-C(57)-H(57)	116.8	H(69A)-C(69)-H(69B)	109.5
C(34)-C(33)-C(32)	118.3(7)	C(49)-C(48)-C(51)	108.7(6)	C(58)-C(57)-H(57)	116.8	C(67)-C(69)-H(69C)	109.5
C(34)-C(33)-H(33)	120.9	C(50)-C(48)-C(51)	109.0(7)	N(6)-C(58)-C(57)	121.1(6)	H(69A)-C(69)-H(69C)	109.5
C(32)-C(33)-H(33)	120.9	C(48)-C(49)-H(49A)	109.5	N(6)-C(58)-C(60)	123.3(6)	H(69B)-C(69)-H(69C)	109.5
C(33)-C(34)-C(35)	119.3(7)	C(48)-C(49)-H(49B)	109.5	C(57)-C(58)-C(60)	115.6(7)	C(72)-C(70)-C(66)	112.5(7)
C(33)-C(34)-H(34)	120.4	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(59)-H(59A)	109.5	C(72)-C(70)-C(71)	109.9(6)
C(35)-C(34)-H(34)	120.4	C(48)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(59)-H(59B)	109.5	C(66)-C(70)-C(71)	111.4(6)
C(36)-C(35)-C(34)	118.6(8)	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	C(72)-C(70)-H(70)	107.6
C(36)-C(35)-H(35)	120.7	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(59)-H(59C)	109.5	C(66)-C(70)-H(70)	107.6
C(34)-C(35)-H(35)	120.7	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	C(71)-C(70)-H(70)	107.6
N(3)-C(36)-C(35)	123.1(8)	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	C(70)-C(71)-H(71A)	109.5
N(3)-C(36)-H(36)	118.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(58)-C(60)-H(60A)	109.5	C(70)-C(71)-H(71B)	109.5

H(71A)-C(71)-H(71B)	109.5	N(8)-C(82)-C(81)	121.3(7)	C(95)-C(94)-H(94)	120.5	C(105)-C(106)-H(106)	120.1
C(70)-C(71)-H(71C)	109.5	N(8)-C(82)-H(82)	119.3	C(93)-C(94)-H(94)	120.5	N(13)-C(107)-C(106)	125.0(10)
H(71A)-C(71)-H(71C)	109.5	C(81)-C(82)-H(82)	119.3	C(94)-C(95)-C(96)	117.7(8)	N(13)-C(107)-H(107)	117.5
H(71B)-C(71)-H(71C)	109.5	C(84)-C(83)-N(9)	124.1(10)	C(94)-C(95)-H(95)	121.2	C(106)-C(107)-H(107)	117.5
C(70)-C(72)-H(72A)	109.5	C(84)-C(83)-H(83)	117.9	C(96)-C(95)-H(95)	121.2	N(14)-C(108)-C(109)	123.9(8)
C(70)-C(72)-H(72B)	109.5	N(9)-C(83)-H(83)	117.9	C(97)-C(96)-C(95)	119.4(8)	N(14)-C(108)-H(108)	118.1
H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5	C(83)-C(84)-C(85)	118.2(10)	C(97)-C(96)-H(96)	120.3	C(109)-C(108)-H(108)	118.1
C(70)-C(72)-H(72C)	109.5	C(83)-C(84)-H(84)	120.9	C(95)-C(96)-H(96)	120.3	C(110)-C(109)-C(108)	119.3(8)
H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5	C(85)-C(84)-H(84)	120.9	N(11)-C(97)-C(96)	123.8(8)	C(110)-C(109)-H(109)	120.3
H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5	C(86)-C(85)-C(84)	120.1(9)	N(11)-C(97)-H(97)	118.1	C(108)-C(109)-H(109)	120.3
N(7)-C(73)-C(74)	123.7(7)	C(86)-C(85)-H(85)	119.9	C(96)-C(97)-H(97)	118.1	C(111)-C(110)-C(109)	119.2(8)
N(7)-C(73)-H(73)	118.2	C(84)-C(85)-H(85)	119.9	N(12)-C(98)-C(99)	125.7(8)	C(111)-C(110)-H(110)	120.4
C(74)-C(73)-H(73)	118.2	C(85)-C(86)-C(87)	118.1(10)	N(12)-C(98)-H(98)	117.1	C(109)-C(110)-H(110)	120.4
C(75)-C(74)-C(73)	119.4(7)	C(85)-C(86)-H(86)	120.9	C(99)-C(98)-H(98)	117.1	C(110)-C(111)-C(112)	117.5(8)
C(75)-C(74)-H(74)	120.3	C(87)-C(86)-H(86)	120.9	C(98)-C(99)-C(100)	118.7(10)	C(110)-C(111)-H(111)	121.2
C(73)-C(74)-H(74)	120.3	N(9)-C(87)-C(86)	124.0(11)	C(98)-C(99)-H(99)	120.7	C(112)-C(111)-H(111)	121.2
C(74)-C(75)-C(76)	119.5(7)	N(9)-C(87)-H(87)	118.0	C(100)-C(99)-H(99)	120.7	N(14)-C(112)-C(111)	125.5(8)
C(74)-C(75)-H(75)	120.2	C(86)-C(87)-H(87)	118.0	C(99)-C(100)-C(101)	118.3(10)	N(14)-C(112)-H(112)	117.2
C(76)-C(75)-H(75)	120.2	C(89)-C(88)-N(10)	126.4(8)	C(99)-C(100)-H(100)	120.8	C(111)-C(112)-H(112)	117.2
C(77)-C(76)-C(75)	117.3(8)	C(89)-C(88)-H(88)	116.8	C(101)-C(100)-H(100)	120.8	C(114)-C(113)-N(15)	126.3(13)
C(77)-C(76)-H(76)	121.4	N(10)-C(88)-H(88)	116.8	C(102)-C(101)-C(100)	118.1(9)	C(114)-C(113)-H(113)	116.9
C(75)-C(76)-H(76)	121.4	C(90)-C(89)-C(88)	116.8(8)	C(102)-C(101)-H(101)	120.9	N(15)-C(113)-H(113)	116.9
N(7)-C(77)-C(76)	123.6(8)	C(90)-C(89)-H(89)	121.6	C(100)-C(101)-H(101)	120.9	C(113)-C(114)-C(115)	117.8(12)
N(7)-C(77)-H(77)	118.2	C(88)-C(89)-H(89)	121.6	N(12)-C(102)-C(101)	123.5(10)	C(113)-C(114)-H(114)	121.1
C(76)-C(77)-H(77)	118.2	C(89)-C(90)-C(91)	123.6(10)	N(12)-C(102)-H(102)	118.2	C(115)-C(114)-H(114)	121.1
N(8)-C(78)-C(79)	123.2(7)	C(89)-C(90)-H(90)	118.2	C(101)-C(102)-H(102)	118.2	C(114)-C(115)-C(116)	124.0(13)
N(8)-C(78)-H(78)	118.4	C(91)-C(90)-H(90)	118.2	N(13)-C(103)-C(104)	124.6(12)	C(114)-C(115)-H(115)	118.0
C(79)-C(78)-H(78)	118.4	C(92)-C(91)-C(90)	118.2(10)	N(13)-C(103)-H(103)	117.7	C(116)-C(115)-H(115)	118.0
C(80)-C(79)-C(78)	118.7(7)	C(92)-C(91)-H(91)	120.9	C(104)-C(103)-H(103)	117.7	C(117)-C(116)-C(115)	118.0(12)
C(80)-C(79)-H(79)	120.7	C(90)-C(91)-H(91)	120.9	C(105)-C(104)-C(103)	116.1(14)	C(117)-C(116)-H(116)	121.0
C(78)-C(79)-H(79)	120.7	C(91)-C(92)-N(10)	121.9(9)	C(105)-C(104)-H(104)	121.9	C(115)-C(116)-H(116)	121.0
C(81)-C(80)-C(79)	120.1(7)	C(91)-C(92)-H(92)	119.1	C(103)-C(104)-H(104)	121.9	C(116)-C(117)-N(15)	120.9(13)
C(81)-C(80)-H(80)	119.9	N(10)-C(92)-H(92)	119.1	C(106)-C(105)-C(104)	116.7(13)	C(116)-C(117)-H(117)	119.5
C(79)-C(80)-H(80)	119.9	N(11)-C(93)-C(94)	124.0(8)	C(106)-C(105)-H(105)	121.7	N(15)-C(117)-H(117)	119.5
C(80)-C(81)-C(82)	119.1(7)	N(11)-C(93)-H(93)	118.0	C(104)-C(105)-H(105)	121.7		
C(80)-C(81)-H(81)	120.4	C(94)-C(93)-H(93)	118.0	C(107)-C(106)-C(105)	119.9(11)		
C(82)-C(81)-H(81)	120.4	C(95)-C(94)-C(93)	118.9(8)	C(107)-C(106)-H(106)	120.1		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 11. Distances [Å] et angles [deg] pour **12b** (*chapitre 4*).

Ce-O(1)	2.1848(14)	O(1)-C(1)	1.353(2)	C(3)-C(4)	1.393(3)	C(7)-C(9)	1.539(3)
Ce-O(1)#1	2.1848(14)	N(1)-C(15)	1.328(3)	C(3)-H(3)	0.9300	C(7)-C(8)	1.548(3)
Ce-N(1)	2.3689(16)	N(1)-C(2)	1.411(2)	C(4)-C(5)	1.398(3)	C(8)-H(8A)	0.9600
Ce-N(1)#1	2.3690(16)	N(2)-C(17)	1.315(3)	C(4)-C(7)	1.536(3)	C(8)-H(8B)	0.9600
Ce-N(2)	2.4709(16)	N(2)-C(20)	1.443(2)	C(5)-C(6)	1.401(3)	C(8)-H(8C)	0.9600
Ce-N(2)#1	2.4710(16)	C(1)-C(6)	1.403(3)	C(5)-H(5)	0.9300	C(9)-H(9A)	0.9600
Ce-C(15)	2.983(2)	C(1)-C(2)	1.407(3)	C(6)-C(11)	1.533(3)	C(9)-H(9B)	0.9600
Ce-C(16)	3.080(2)	C(2)-C(3)	1.387(3)	C(7)-C(10)	1.532(3)	C(9)-H(9C)	0.9600

Partie expérimentale

C(10)-H(10A)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(10)-C(7)-C(8)	108.58(19)	C(15)-C(16)-H(16)	117.5
C(10)-H(10B)	0.9600	C(30)-H(30B)	0.9600	C(4)-C(7)-C(8)	109.71(19)	C(17)-C(16)-H(16)	117.5
C(10)-H(10C)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600	C(9)-C(7)-C(8)	108.40(19)	N(2)-C(17)-C(16)	121.65(18)
C(11)-C(12)	1.536(3)	C(31)-H(31A)	0.9600	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	123.08(18)
C(11)-C(14)	1.543(3)	C(31)-H(31B)	0.9600	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	115.14(19)
C(11)-C(13)	1.547(3)	C(31)-H(31C)	0.9600	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9600	O(1)-Ce-O(1)#1	84.93(7)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(12)-H(12B)	0.9600	O(1)-Ce-N(1)	67.19(6)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(12)-H(12C)	0.9600	O(1)#1-Ce-N(1)	126.93(6)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9600	O(1)-Ce-N(1)#1	126.93(6)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(13)-H(13B)	0.9600	O(1)#1-Ce-N(1)#1	67.19(6)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(13)-H(13C)	0.9600	N(1)-Ce-N(1)#1	163.38(9)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-H(14A)	0.9600	O(1)-Ce-N(2)	122.02(5)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-H(14B)	0.9600	O(1)#1-Ce-N(2)	87.60(5)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-H(14C)	0.9600	N(1)-Ce-N(2)	72.60(5)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
C(15)-C(16)	1.406(3)	N(1)#1-Ce-N(2)	101.73(5)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(15)-C(18)	1.513(3)	O(1)-Ce-N(2)#1	87.60(5)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(16)-C(17)	1.432(3)	O(1)#1-Ce-N(2)#1	122.02(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(25)-C(20)-C(21)	120.68(18)
C(16)-H(16)	0.9300	N(1)-Ce-N(2)#1	101.73(5)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	117.33(17)
C(17)-C(19)	1.506(3)	N(1)#1-Ce-N(2)#1	72.60(5)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(2)	121.93(18)
C(18)-H(18A)	0.9600	N(2)-Ce-N(2)#1	141.34(8)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	117.6(2)
C(18)-H(18B)	0.9600	C(1)-O(1)-Ce	126.06(13)	C(6)-C(11)-C(12)	111.67(18)	C(22)-C(21)-C(26)	118.91(18)
C(18)-H(18C)	0.9600	C(15)-N(1)-C(2)	127.52(17)	C(6)-C(11)-C(14)	110.74(19)	C(20)-C(21)-C(26)	123.50(18)
C(19)-H(19A)	0.9600	C(15)-N(1)-Ce	104.02(13)	C(12)-C(11)-C(14)	107.86(19)	C(23)-C(22)-C(21)	122.3(2)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(2)-N(1)-Ce	118.97(13)	C(6)-C(11)-C(13)	108.65(18)	C(23)-C(22)-H(22)	118.9
C(19)-H(19C)	0.9600	C(17)-N(2)-C(20)	120.88(17)	C(12)-C(11)-C(13)	107.89(19)	C(21)-C(22)-H(22)	118.9
C(20)-C(25)	1.401(3)	C(17)-N(2)-Ce	106.50(12)	C(14)-C(11)-C(13)	109.99(19)	C(22)-C(23)-C(24)	119.3(2)
C(20)-C(21)	1.416(3)	C(20)-N(2)-Ce	132.61(13)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.3
C(21)-C(22)	1.397(3)	O(1)-C(1)-C(6)	124.0(2)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.3
C(21)-C(26)	1.510(3)	O(1)-C(1)-C(2)	115.93(18)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.4(2)
C(22)-C(23)	1.372(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.07(18)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.3
C(22)-H(22)	0.9300	C(3)-C(2)-C(1)	121.48(19)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.3
C(23)-C(24)	1.380(3)	C(3)-C(2)-N(1)	126.6(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	118.76(19)
C(23)-H(23)	0.9300	C(1)-C(2)-N(1)	111.80(16)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	118.8(2)
C(24)-C(25)	1.394(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(2)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	122.44(19)
C(24)-H(24)	0.9300	C(2)-C(3)-H(3)	120.1	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(21)-C(26)-C(28)	112.82(19)
C(25)-C(29)	1.527(3)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	111.5(2)
C(26)-C(28)	1.533(3)	C(3)-C(4)-C(5)	117.85(19)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	107.87(18)
C(26)-C(27)	1.536(4)	C(3)-C(4)-C(7)	121.8(2)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	108.2
C(26)-H(26)	0.9800	C(5)-C(4)-C(7)	120.36(19)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	108.2
C(27)-H(27A)	0.9600	C(4)-C(5)-C(6)	124.1(2)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	108.2
C(27)-H(27B)	0.9600	C(4)-C(5)-H(5)	118.0	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
C(27)-H(27C)	0.9600	C(6)-C(5)-H(5)	118.0	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
C(28)-H(28A)	0.9600	C(5)-C(6)-C(1)	116.7(2)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(28)-H(28B)	0.9600	C(5)-C(6)-C(11)	122.68(19)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
C(28)-H(28C)	0.9600	C(1)-C(6)-C(11)	120.64(18)	N(1)-C(15)-C(16)	120.06(18)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(29)-C(31)	1.514(4)	C(10)-C(7)-C(4)	112.00(18)	N(1)-C(15)-C(18)	122.66(18)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(29)-C(30)	1.528(4)	C(10)-C(7)-C(9)	108.7(2)	C(16)-C(18)-H(28A)	117.28(19)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
C(29)-H(29)	0.9800	C(4)-C(7)-C(9)	109.35(18)	C(15)-C(16)-C(17)	125.1(2)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5

Partie expérimentale

H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(25)-C(29)-C(30)	112.6(2)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	107.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	107.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	107.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(31)-C(29)-C(25)	109.7(2)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5		
C(31)-C(29)-C(30)	111.7(2)	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5		

Les déviations standards sont données en parenthèses; opérateurs de symétrie: #1 -x+1,y,-z+3/2

Tableau 12. Distances [Å] et angles [deg] pour **4** (*chapitre 4*).

Th-O(1)	2.266(2)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(26)-C(28)	1.518(6)	C(41)-H(41B)	0.9600
Th-O(2)	2.268(2)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(26)-C(27)	1.538(6)	C(41)-H(41C)	0.9600
Th-O(3)	2.431(2)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	C(42)-C(43)	1.530(5)
Th-N(1)	2.469(3)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(42)-C(44)	1.538(5)
Th-N(3)	2.525(3)	C(11)-C(13)	1.527(5)	C(27)-H(27B)	0.9600	C(42)-C(45)	1.539(5)
Th-N(2)	2.600(3)	C(11)-C(12)	1.533(6)	C(27)-H(27C)	0.9600	C(43)-H(43A)	0.9600
Th-N(4)	2.610(3)	C(11)-C(14)	1.544(5)	C(28)-H(28A)	0.9600	C(43)-H(43B)	0.9600
O(1)-C(1)	1.348(4)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600	C(43)-H(43C)	0.9600
O(2)-C(32)	1.359(4)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600	C(44)-H(44A)	0.9600
O(3)-N(5)	1.315(4)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(29)-C(31)	1.513(5)	C(44)-H(44B)	0.9600
N(1)-C(15)	1.315(4)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(29)-C(30)	1.535(5)	C(44)-H(44C)	0.9600
N(1)-C(2)	1.412(4)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(29)-H(29)	0.9800	C(45)-H(45A)	0.9600
N(2)-C(17)	1.324(4)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600
N(2)-C(20)	1.427(5)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(30)-H(30B)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600
N(3)-C(46)	1.337(4)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600	C(46)-C(47)	1.398(5)
N(3)-C(33)	1.432(4)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	C(46)-C(49)	1.519(5)
N(4)-C(48)	1.324(4)	C(15)-C(16)	1.412(5)	C(31)-H(31B)	0.9600	C(47)-C(48)	1.418(5)
N(4)-C(51)	1.448(4)	C(15)-C(18)	1.510(5)	C(31)-H(31C)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300
N(5)-C(67)	1.354(5)	C(16)-C(17)	1.424(5)	C(32)-C(33)	1.407(5)	C(48)-C(50)	1.527(5)
N(5)-C(63)	1.368(5)	C(16)-H(16)	0.9300	C(32)-C(37)	1.411(5)	C(49)-H(49A)	0.9600
C(1)-C(6)	1.400(5)	C(17)-C(19)	1.503(5)	C(33)-C(34)	1.393(5)	C(49)-H(49B)	0.9600
C(1)-C(2)	1.402(5)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(34)-C(35)	1.395(5)	C(49)-H(49C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.388(5)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(34)-H(34)	0.9300	C(50)-H(50A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.393(5)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(35)-C(36)	1.384(5)	C(50)-H(50B)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(19)-H(19A)	0.9600	C(35)-C(38)	1.532(5)	C(50)-H(50C)	0.9600
C(4)-C(5)	1.401(5)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(36)-C(37)	1.403(5)	C(51)-C(52)	1.404(5)
C(4)-C(7)	1.532(5)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(36)-H(36)	0.9300	C(51)-C(56)	1.416(5)
C(5)-C(6)	1.398(5)	C(20)-C(25)	1.400(5)	C(37)-C(42)	1.531(5)	C(52)-C(53)	1.397(5)
C(5)-H(5)	0.9300	C(20)-C(21)	1.427(5)	C(38)-C(40)	1.503(7)	C(52)-C(57)	1.520(5)
C(6)-C(11)	1.536(5)	C(21)-C(22)	1.387(6)	C(38)-C(41)	1.517(6)	C(53)-C(54)	1.378(5)
C(7)-C(8)	1.525(6)	C(21)-C(26)	1.513(5)	C(38)-C(39)	1.533(7)	C(53)-H(53)	0.9300
C(7)-C(10)	1.541(6)	C(22)-C(23)	1.385(6)	C(39)-H(39A)	0.9600	C(54)-C(55)	1.385(5)
C(7)-C(9)	1.544(6)	C(22)-H(22)	0.9300	C(39)-H(39B)	0.9600	C(54)-H(54)	0.9300
C(8)-H(8A)	0.9600	C(23)-C(24)	1.376(6)	C(39)-H(39C)	0.9600	C(55)-C(56)	1.393(5)
C(8)-H(8B)	0.9600	C(23)-H(23)	0.9300	C(40)-H(40A)	0.9600	C(55)-H(55)	0.9300
C(8)-H(8C)	0.9600	C(24)-C(25)	1.389(5)	C(40)-H(40B)	0.9600	C(56)-C(60)	1.522(5)
C(9)-H(9A)	0.9600	C(24)-H(24)	0.9300	C(40)-H(40C)	0.9600	C(57)-C(59)	1.522(5)
C(9)-H(9B)	0.9600	C(25)-C(29)	1.525(5)	C(41)-H(41A)	0.9600	C(57)-C(58)	1.538(5)

Partie expérimentale

C(57)-H(57)	0.9800	O(3)-Th-N(2)	81.57(9)	C(4)-C(7)-C(9)	107.8(3)	C(17)-C(16)-H(16)	118.6
C(58)-H(58A)	0.9600	N(1)-Th-N(2)	67.83(9)	C(10)-C(7)-C(9)	108.0(4)	N(2)-C(17)-C(16)	121.9(3)
C(58)-H(58B)	0.9600	N(3)-Th-N(2)	144.87(9)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	123.3(4)
C(58)-H(58C)	0.9600	O(1)-Th-N(4)	96.77(9)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	114.8(3)
C(59)-H(59A)	0.9600	O(2)-Th-N(4)	137.44(9)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(59)-H(59B)	0.9600	O(3)-Th-N(4)	78.00(9)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(59)-H(59C)	0.9600	N(1)-Th-N(4)	96.29(9)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(60)-C(61)	1.520(6)	N(3)-Th-N(4)	71.89(9)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(60)-C(62)	1.559(6)	N(2)-Th-N(4)	135.69(9)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(60)-H(60)	0.9800	C(1)-O(1)-Th	127.5(2)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(61)-H(61A)	0.9600	C(32)-O(2)-Th	119.3(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(61)-H(61B)	0.9600	N(5)-O(3)-Th	149.8(2)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
C(61)-H(61C)	0.9600	C(15)-N(1)-C(2)	128.3(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(62)-H(62A)	0.9600	C(15)-N(1)-Th	109.6(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
C(62)-H(62B)	0.9600	C(2)-N(1)-Th	119.5(2)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(62)-H(62C)	0.9600	C(17)-N(2)-C(20)	120.2(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(63)-C(64)	1.363(5)	C(17)-N(2)-Th	106.3(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	123.1(3)
C(63)-H(63)	0.9300	C(20)-N(2)-Th	132.8(2)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-C(21)	120.3(4)
C(64)-C(65)	1.378(6)	C(46)-N(3)-C(33)	119.9(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	N(2)-C(20)-C(21)	116.5(3)
C(64)-H(64)	0.9300	C(46)-N(3)-Th	128.1(2)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	118.0(4)
C(65)-C(66)	1.365(7)	C(33)-N(3)-Th	108.9(2)	C(13)-C(11)-C(12)	109.4(3)	C(22)-C(21)-C(26)	121.7(4)
C(65)-H(65)	0.9300	C(48)-N(4)-C(51)	117.1(3)	C(13)-C(11)-C(6)	109.9(3)	C(20)-C(21)-C(26)	120.3(4)
C(66)-C(67)	1.339(6)	C(48)-N(4)-Th	127.7(2)	C(12)-C(11)-C(6)	109.9(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.6(4)
C(66)-H(66)	0.9300	C(51)-N(4)-Th	114.6(2)	C(13)-C(11)-C(14)	107.6(3)	C(23)-C(22)-H(22)	119.2
C(67)-H(67)	0.9300	O(3)-N(5)-C(67)	120.2(3)	C(12)-C(11)-C(14)	107.7(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.2
C(68)-C(69)	1.3900	O(3)-N(5)-C(63)	119.1(3)	C(6)-C(11)-C(14)	112.2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(4)
C(68)-C(73)	1.3900	C(67)-N(5)-C(63)	120.7(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.2
C(68)-H(68)	0.9300	O(1)-C(1)-C(6)	123.9(3)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(69)-C(70)	1.3900	O(1)-C(1)-C(2)	116.2(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.5(4)
C(69)-H(69)	0.9300	C(6)-C(1)-C(2)	119.9(3)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.2
C(70)-C(71)	1.3900	C(3)-C(2)-C(1)	121.1(3)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.2
C(70)-H(70)	0.9300	C(3)-C(2)-N(1)	126.6(3)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	118.9(4)
C(71)-C(72)	1.3900	C(1)-C(2)-N(1)	112.1(3)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	119.0(3)
C(71)-H(71)	0.9300	C(2)-C(3)-C(4)	120.4(4)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	122.1(3)
C(72)-C(73)	1.3900	C(2)-C(3)-H(3)	119.8	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(21)-C(26)-C(28)	111.7(3)
C(72)-H(72)	0.9300	C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	114.4(4)
C(73)-H(73)	0.9300	C(3)-C(4)-C(5)	117.4(3)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	109.3(3)
O(1)-Th-O(2)	85.14(8)	C(3)-C(4)-C(7)	119.0(4)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	107.0
O(1)-Th-O(3)	165.38(9)	C(5)-C(4)-C(7)	123.6(3)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	107.0
O(2)-Th-O(3)	89.59(9)	C(6)-C(5)-C(4)	123.7(3)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	107.0
O(1)-Th-N(1)	64.50(9)	C(6)-C(5)-H(5)	118.1	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
O(2)-Th-N(1)	121.96(9)	C(4)-C(5)-H(5)	118.1	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
O(3)-Th-N(1)	129.27(9)	C(5)-C(6)-C(1)	117.3(3)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(1)-Th-N(3)	79.68(9)	C(5)-C(6)-C(11)	122.1(3)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
O(2)-Th-N(3)	66.64(9)	C(1)-C(6)-C(11)	120.6(3)	N(1)-C(15)-C(16)	119.1(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
O(3)-Th-N(3)	85.70(9)	C(8)-C(7)-C(4)	110.6(3)	N(1)-C(15)-C(18)	123.0(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N(1)-Th-N(3)	140.90(9)	C(8)-C(7)-C(10)	108.5(4)	C(16)-C(15)-C(18)	117.9(3)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
O(1)-Th-N(2)	110.89(8)	C(4)-C(7)-C(10)	112.5(4)	C(15)-C(16)-C(17)	122.8(3)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5
O(2)-Th-N(2)	80.60(9)	C(8)-C(7)-C(9)	109.3(4)	C(15)-C(16)-H(16)	118.6	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5

Partie expérimentale

C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	108.4
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	108.4
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	108.4
C(31)-C(29)-C(25)	111.8(3)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5
C(31)-C(29)-C(30)	109.0(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5
C(25)-C(29)-C(30)	112.7(3)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5
C(31)-C(29)-H(29)	107.7	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5
C(25)-C(29)-H(29)	107.7	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5
C(30)-C(29)-H(29)	107.7	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(52)-C(51)-C(56)	120.6(3)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	C(52)-C(51)-N(4)	119.5(3)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(56)-C(51)-N(4)	119.9(3)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	118.6(3)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(43)-C(42)-C(37)	110.6(3)	C(53)-C(52)-C(57)	119.4(3)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(43)-C(42)-C(44)	109.5(3)	C(51)-C(52)-C(57)	121.9(3)	C(64)-C(63)-N(5)	118.5(4)
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(37)-C(42)-C(44)	109.4(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.8(3)	C(64)-C(63)-H(63)	120.7
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(43)-C(42)-C(45)	107.1(3)	C(54)-C(53)-H(53)	119.1	N(5)-C(63)-H(63)	120.7
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(42)-C(45)	112.3(3)	C(52)-C(53)-H(53)	119.1	C(63)-C(64)-C(65)	120.5(4)
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(45)	107.8(3)	C(53)-C(54)-C(55)	118.9(4)	C(63)-C(64)-H(64)	119.8
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	120.6	C(65)-C(64)-H(64)	119.8
O(2)-C(32)-C(33)	116.8(3)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	120.6	C(66)-C(65)-C(64)	119.3(4)
O(2)-C(32)-C(37)	123.8(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(55)-C(56)	122.2(3)	C(66)-C(65)-H(65)	120.3
C(33)-C(32)-C(37)	119.5(3)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	118.9	C(64)-C(65)-H(65)	120.3
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	118.9	C(67)-C(66)-C(65)	120.1(5)
C(34)-C(33)-N(3)	123.4(3)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	117.9(3)	C(67)-C(66)-H(66)	120.0
C(32)-C(33)-N(3)	115.7(3)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	118.2(3)	C(65)-C(66)-H(66)	120.0
C(33)-C(34)-C(35)	120.9(4)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	123.7(3)	C(66)-C(67)-N(5)	120.8(4)
C(33)-C(34)-H(34)	119.5	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(52)-C(57)-C(59)	109.4(3)	C(66)-C(67)-H(67)	119.6
C(35)-C(34)-H(34)	119.5	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-C(58)	113.7(3)	N(5)-C(67)-H(67)	119.6
C(36)-C(35)-C(34)	117.3(3)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-C(58)	109.5(3)	C(69)-C(68)-C(73)	120.0
C(36)-C(35)-C(38)	122.3(3)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	108.0	C(69)-C(68)-H(68)	120.0
C(34)-C(35)-C(38)	120.3(4)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	108.0	C(73)-C(68)-H(68)	120.0
C(35)-C(36)-C(37)	124.1(3)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	108.0	C(70)-C(69)-C(68)	120.0
C(35)-C(36)-H(36)	117.9	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5	C(70)-C(69)-H(69)	120.0
C(37)-C(36)-H(36)	117.9	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5	C(68)-C(69)-H(69)	120.0
C(36)-C(37)-C(32)	117.3(3)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	C(71)-C(70)-C(69)	120.0
C(36)-C(37)-C(42)	121.4(3)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5	C(71)-C(70)-H(70)	120.0
C(32)-C(37)-C(42)	121.3(3)	N(3)-C(46)-C(47)	123.2(3)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	C(69)-C(70)-H(70)	120.0
C(40)-C(38)-C(41)	108.6(4)	N(3)-C(46)-C(49)	121.5(3)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	C(70)-C(71)-C(72)	120.0
C(40)-C(38)-C(35)	112.3(4)	C(47)-C(46)-C(49)	115.2(3)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5	C(70)-C(71)-H(71)	120.0
C(41)-C(38)-C(35)	112.4(3)	C(46)-C(47)-C(48)	130.0(3)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5	C(72)-C(71)-H(71)	120.0
C(40)-C(38)-C(39)	108.7(5)	C(46)-C(47)-H(47)	115.0	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	C(71)-C(72)-C(73)	120.0
C(41)-C(38)-C(39)	105.9(5)	C(48)-C(47)-H(47)	115.0	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5	C(71)-C(72)-H(72)	120.0
C(35)-C(38)-C(39)	108.7(4)	N(4)-C(48)-C(47)	125.4(3)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	C(73)-C(72)-H(72)	120.0
C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	N(4)-C(48)-C(50)	122.1(3)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	C(72)-C(73)-C(68)	120.0
C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	112.5(3)	C(61)-C(60)-C(56)	112.7(4)	C(72)-C(73)-H(73)	120.0
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(61)-C(60)-C(62)	108.7(4)	C(68)-C(73)-H(73)	120.0
C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-C(62)	110.1(4)		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 13. Distances [Å] et angles [deg] pour **5** (*chapitre 4*).

Th-O(4)	2.282(2)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(29)-C(31)	1.545(5)	C(47)-H(47)	0.9300
Th-O(3)	2.295(2)	C(11)-C(13)	1.532(6)	C(29)-H(29)	0.9800	C(48)-C(50)	1.501(5)
Th-N(2)	2.420(3)	C(11)-C(14)	1.539(5)	C(30)-H(30A)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
Th-N(4)	2.452(3)	C(11)-C(12)	1.547(5)	C(30)-H(30B)	0.9600	C(49)-H(49B)	0.9600
Th-O(2)	2.588(3)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600
Th-O(1)	2.591(3)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	C(50)-H(50A)	0.9600
Th-N(5)	2.626(3)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600
Th-N(3)	2.679(3)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(50)-H(50C)	0.9600
P(1)-C(63)	1.788(4)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(32)-C(37)	1.404(5)	C(51)-C(52)	1.393(5)
P(1)-C(69)	1.795(4)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(32)-C(33)	1.426(5)	C(51)-C(56)	1.411(5)
P(1)-C(75)	1.800(4)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(33)-C(34)	1.396(5)	C(52)-C(53)	1.380(5)
P(1)-C(81)	1.805(4)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(34)-C(35)	1.391(5)	C(52)-C(57)	1.516(5)
O(1)-N(1)	1.258(5)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(34)-H(34)	0.9300	C(53)-C(54)	1.375(5)
O(2)-N(1)	1.244(5)	C(15)-C(16)	1.365(5)	C(35)-C(36)	1.392(5)	C(53)-H(53)	0.9300
O(3)-C(1)	1.355(4)	C(15)-C(18)	1.527(5)	C(35)-C(38)	1.530(5)	C(54)-C(55)	1.373(5)
O(4)-C(32)	1.333(4)	C(16)-C(17)	1.433(5)	C(36)-C(37)	1.413(5)	C(54)-H(54)	0.9300
N(2)-C(15)	1.371(4)	C(16)-H(16)	0.9300	C(36)-H(36)	0.9300	C(55)-C(56)	1.394(5)
N(2)-C(2)	1.405(4)	C(17)-C(19)	1.503(5)	C(37)-C(42)	1.536(5)	C(55)-H(55)	0.9300
N(3)-C(17)	1.321(4)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(38)-C(39)	1.516(6)	C(56)-C(60)	1.517(5)
N(3)-C(20)	1.436(4)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(38)-C(41)	1.524(6)	C(57)-C(59)	1.506(6)
N(4)-C(46)	1.352(5)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(38)-C(40)	1.546(6)	C(57)-C(58)	1.517(6)
N(4)-C(33)	1.420(5)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(39)-H(39A)	0.9600	C(57)-H(57)	0.9800
N(5)-C(48)	1.319(5)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(39)-H(39B)	0.9600	C(58)-H(58A)	0.9600
N(5)-C(51)	1.455(4)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(39)-H(39C)	0.9600	C(58)-H(58B)	0.9600
C(1)-C(6)	1.395(5)	C(20)-C(25)	1.389(5)	C(40)-H(40A)	0.9600	C(58)-H(58C)	0.9600
C(1)-C(2)	1.420(5)	C(20)-C(21)	1.396(5)	C(40)-H(40B)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600
C(2)-C(3)	1.380(5)	C(21)-C(22)	1.388(5)	C(40)-H(40C)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.377(5)	C(21)-C(26)	1.519(6)	C(41)-H(41A)	0.9600	C(59)-H(59C)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(22)-C(23)	1.364(6)	C(41)-H(41B)	0.9600	C(60)-C(62)	1.526(5)
C(4)-C(5)	1.393(5)	C(22)-H(22)	0.9300	C(41)-H(41C)	0.9600	C(60)-C(61)	1.528(6)
C(4)-C(7)	1.539(5)	C(23)-C(24)	1.383(6)	C(42)-C(45)	1.538(5)	C(60)-H(60)	0.9800
C(5)-C(6)	1.409(5)	C(23)-H(23)	0.9300	C(42)-C(44)	1.544(5)	C(61)-H(61A)	0.9600
C(5)-H(5)	0.9300	C(24)-C(25)	1.401(5)	C(42)-C(43)	1.546(6)	C(61)-H(61B)	0.9600
C(6)-C(11)	1.541(5)	C(24)-H(24)	0.9300	C(43)-H(43A)	0.9600	C(61)-H(61C)	0.9600
C(7)-C(9)	1.519(5)	C(25)-C(29)	1.508(6)	C(43)-H(43B)	0.9600	C(62)-H(62A)	0.9600
C(7)-C(8)	1.530(5)	C(26)-C(27)	1.500(7)	C(43)-H(43C)	0.9600	C(62)-H(62B)	0.9600
C(7)-C(10)	1.531(5)	C(26)-C(28)	1.523(6)	C(44)-H(44A)	0.9600	C(62)-H(62C)	0.9600
C(8)-H(8A)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	C(44)-H(44B)	0.9600	C(63)-C(64)	1.386(6)
C(8)-H(8B)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(44)-H(44C)	0.9600	C(63)-C(68)	1.398(5)
C(8)-H(8C)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(45)-H(45A)	0.9600	C(64)-C(65)	1.391(6)
C(9)-H(9A)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600	C(64)-H(64)	0.9300
C(9)-H(9B)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600	C(65)-C(66)	1.367(7)
C(9)-H(9C)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600	C(46)-C(47)	1.383(5)	C(65)-H(65)	0.9300
C(10)-H(10A)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600	C(46)-C(49)	1.509(5)	C(66)-C(67)	1.373(7)
C(10)-H(10B)	0.9600	C(29)-C(30)	1.525(6)	C(47)-C(48)	1.434(5)	C(66)-H(66)	0.9300

Partie expérimentale

C(67)-C(68)	1.390(7)	O(4)-Th-N(2)	99.21(9)	C(51)-N(5)-Th	120.9(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(67)-H(67)	0.9300	O(3)-Th-N(2)	65.24(9)	O(3)-C(1)-C(6)	124.0(3)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(68)-H(68)	0.9300	O(4)-Th-N(4)	65.49(9)	O(3)-C(1)-C(2)	115.5(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(69)-C(74)	1.381(5)	O(3)-Th-N(4)	96.34(9)	C(6)-C(1)-C(2)	120.4(3)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(69)-C(70)	1.392(5)	N(2)-Th-N(4)	85.64(9)	C(3)-C(2)-N(2)	127.2(3)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(70)-C(71)	1.376(5)	O(4)-Th-O(2)	77.89(11)	C(3)-C(2)-C(1)	119.7(3)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(70)-H(70)	0.9300	O(3)-Th-O(2)	123.84(11)	N(2)-C(2)-C(1)	112.6(3)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(71)-C(72)	1.358(5)	N(2)-Th-O(2)	148.13(10)	C(4)-C(3)-C(2)	121.6(4)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
C(71)-H(71)	0.9300	N(4)-Th-O(2)	120.12(11)	C(4)-C(3)-H(3)	119.2	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(72)-C(73)	1.389(5)	O(4)-Th-O(1)	122.41(11)	C(2)-C(3)-H(3)	119.2	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(72)-H(72)	0.9300	O(3)-Th-O(1)	79.65(11)	C(3)-C(4)-C(5)	118.0(4)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(73)-C(74)	1.380(5)	N(2)-Th-O(1)	115.96(11)	C(3)-C(4)-C(7)	120.4(3)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(73)-H(73)	0.9300	N(4)-Th-O(1)	152.74(10)	C(5)-C(4)-C(7)	121.6(3)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(74)-H(74)	0.9300	O(2)-Th-O(1)	48.00(12)	C(4)-C(5)-C(6)	123.2(4)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(75)-C(76)	1.387(6)	O(4)-Th-N(5)	107.22(9)	C(4)-C(5)-H(5)	118.4	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(75)-C(80)	1.397(5)	O(3)-Th-N(5)	76.19(9)	C(6)-C(5)-H(5)	118.4	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(76)-C(77)	1.391(6)	N(2)-Th-N(5)	131.77(10)	C(1)-C(6)-C(5)	117.0(4)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(76)-H(76)	0.9300	N(4)-Th-N(5)	70.51(9)	C(1)-C(6)-C(11)	121.5(4)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(77)-C(78)	1.380(6)	O(2)-Th-N(5)	77.95(9)	C(5)-C(6)-C(11)	121.5(3)	C(16)-C(15)-N(2)	120.8(3)
C(77)-H(77)	0.9300	O(1)-Th-N(5)	82.41(9)	C(9)-C(7)-C(8)	107.8(3)	C(16)-C(15)-C(18)	118.8(3)
C(78)-C(79)	1.362(7)	O(4)-Th-N(3)	77.29(9)	C(9)-C(7)-C(10)	109.4(3)	N(2)-C(15)-C(18)	120.3(3)
C(78)-H(78)	0.9300	O(3)-Th-N(3)	108.48(9)	C(8)-C(7)-C(10)	109.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	125.9(3)
C(79)-C(80)	1.375(6)	N(2)-Th-N(3)	67.55(9)	C(9)-C(7)-C(4)	112.7(3)	C(15)-C(16)-H(16)	117.1
C(79)-H(79)	0.9300	N(4)-Th-N(3)	129.61(9)	C(8)-C(7)-C(4)	109.3(3)	C(17)-C(16)-H(16)	117.1
C(80)-H(80)	0.9300	O(2)-Th-N(3)	80.99(9)	C(10)-C(7)-C(4)	108.3(3)	N(3)-C(17)-C(16)	121.9(3)
C(81)-C(82)	1.391(5)	O(1)-Th-N(3)	76.39(9)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(3)-C(17)-C(19)	123.5(3)
C(81)-C(86)	1.391(5)	N(5)-Th-N(3)	156.86(9)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	114.5(3)
C(82)-C(83)	1.377(5)	C(63)-P(1)-C(69)	108.5(2)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(82)-H(82)	0.9300	C(63)-P(1)-C(75)	112.9(2)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(83)-C(84)	1.390(5)	C(69)-P(1)-C(75)	110.27(18)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(83)-H(83)	0.9300	C(63)-P(1)-C(81)	107.52(18)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(84)-C(85)	1.357(5)	C(69)-P(1)-C(81)	109.21(17)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(84)-H(84)	0.9300	C(75)-P(1)-C(81)	108.35(19)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(85)-C(86)	1.384(5)	N(1)-O(1)-Th	98.4(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(85)-H(85)	0.9300	N(1)-O(2)-Th	98.9(3)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
C(86)-H(86)	0.9300	C(1)-O(3)-Th	125.9(2)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(87)-C(88)	1.3900	C(32)-O(4)-Th	124.4(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
C(87)-C(92)	1.3900	O(2)-N(1)-O(1)	114.7(4)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(87)-H(87A)	0.9649	C(15)-N(2)-C(2)	122.4(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(88)-C(89)	1.3900	C(15)-N(2)-Th	116.2(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(25)-C(20)-C(21)	121.3(4)
C(88)-H(88A)	0.9657	C(2)-N(2)-Th	120.7(2)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(3)	121.3(3)
C(89)-C(90)	1.3900	C(17)-N(3)-C(20)	119.8(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(3)	117.0(3)
C(89)-H(89A)	0.9618	C(17)-N(3)-Th	119.4(2)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	119.2(4)
C(90)-C(91)	1.3900	C(20)-N(3)-Th	120.7(2)	C(13)-C(11)-C(14)	110.7(3)	C(22)-C(21)-C(26)	119.4(4)
C(90)-H(90A)	0.9648	C(46)-N(4)-C(33)	124.5(3)	C(13)-C(11)-C(6)	109.7(3)	C(20)-C(21)-C(26)	121.4(3)
C(91)-C(92)	1.3900	C(46)-N(4)-Th	115.3(2)	C(14)-C(11)-C(6)	108.3(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(4)
C(91)-H(91A)	0.9654	C(33)-N(4)-Th	116.3(2)	C(13)-C(11)-C(12)	108.0(4)	C(23)-C(22)-H(22)	119.6
C(92)-H(92A)	0.9619	C(48)-N(5)-C(51)	119.0(3)	C(14)-C(11)-C(12)	107.4(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.6
O(4)-Th-O(3)	157.77(9)	C(48)-N(5)-Th	120.1(2)	C(6)-C(11)-C(12)	112.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.4(4)

Partie expérimentale

C(22)-C(23)-H(23)	120.3	N(4)-C(33)-C(32)	112.4(3)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	118.3(4)
C(24)-C(23)-H(23)	120.3	C(35)-C(34)-C(33)	121.7(4)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	124.4(3)
C(23)-C(24)-C(25)	122.1(4)	C(35)-C(34)-H(34)	119.2	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(59)-C(57)-C(52)	112.5(4)
C(23)-C(24)-H(24)	119.0	C(33)-C(34)-H(34)	119.2	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-C(58)	111.5(4)
C(25)-C(24)-H(24)	119.0	C(34)-C(35)-C(36)	117.9(4)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-C(58)	110.4(4)
C(20)-C(25)-C(24)	117.1(4)	C(34)-C(35)-C(38)	118.7(4)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	107.4
C(20)-C(25)-C(29)	122.1(4)	C(36)-C(35)-C(38)	123.3(4)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	107.4
C(24)-C(25)-C(29)	120.8(4)	C(35)-C(36)-C(37)	122.4(4)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	107.4
C(27)-C(26)-C(21)	111.5(4)	C(35)-C(36)-H(36)	118.8	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5
C(27)-C(26)-C(28)	111.2(4)	C(37)-C(36)-H(36)	118.8	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5
C(21)-C(26)-C(28)	114.2(4)	C(32)-C(37)-C(36)	118.8(4)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5
C(27)-C(26)-H(26)	106.5	C(32)-C(37)-C(42)	121.1(4)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5
C(21)-C(26)-H(26)	106.5	C(36)-C(37)-C(42)	120.1(4)	N(4)-C(46)-C(47)	121.7(3)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5
C(28)-C(26)-H(26)	106.5	C(39)-C(38)-C(41)	107.8(4)	N(4)-C(46)-C(49)	122.7(4)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(39)-C(38)-C(35)	112.0(4)	C(47)-C(46)-C(49)	115.5(4)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(41)-C(38)-C(35)	111.1(4)	C(46)-C(47)-C(48)	128.0(4)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(39)-C(38)-C(40)	108.1(4)	C(46)-C(47)-H(47)	116.0	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(41)-C(38)-C(40)	109.1(4)	C(48)-C(47)-H(47)	116.0	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(35)-C(38)-C(40)	108.5(3)	N(5)-C(48)-C(47)	122.5(3)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	N(5)-C(48)-C(50)	123.8(3)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	113.7(3)	C(56)-C(60)-C(62)	114.1(3)
C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(56)-C(60)-C(61)	111.3(3)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(62)-C(60)-C(61)	107.8(3)
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	107.8
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	107.8
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	107.8
C(25)-C(29)-C(30)	113.5(4)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5
C(25)-C(29)-C(31)	112.9(4)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5
C(30)-C(29)-C(31)	107.8(4)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5
C(25)-C(29)-H(29)	107.4	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5
C(30)-C(29)-H(29)	107.4	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5
C(31)-C(29)-H(29)	107.4	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(52)-C(51)-C(56)	121.6(3)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	C(52)-C(51)-N(5)	117.8(3)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(56)-C(51)-N(5)	120.5(4)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	118.3(4)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(37)-C(42)-C(45)	110.1(3)	C(53)-C(52)-C(57)	119.8(4)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(37)-C(42)-C(44)	109.0(3)	C(51)-C(52)-C(57)	121.9(3)	C(64)-C(63)-C(68)	119.8(4)
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(45)-C(42)-C(44)	109.1(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.3(4)	C(64)-C(63)-P(1)	121.0(3)
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(37)-C(42)-C(43)	112.7(3)	C(54)-C(53)-H(53)	119.3	C(68)-C(63)-P(1)	119.2(4)
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(45)-C(42)-C(43)	107.4(3)	C(52)-C(53)-H(53)	119.3	C(63)-C(64)-C(65)	119.9(5)
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(43)	108.4(4)	C(55)-C(54)-C(53)	120.2(4)	C(63)-C(64)-H(64)	120.1
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.9	C(65)-C(64)-H(64)	120.1
O(4)-C(32)-C(37)	124.6(4)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.9	C(66)-C(65)-C(64)	120.8(5)
O(4)-C(32)-C(33)	116.4(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(55)-C(56)	121.3(4)	C(66)-C(65)-H(65)	119.6
C(37)-C(32)-C(33)	119.0(4)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.4	C(64)-C(65)-H(65)	119.6
C(34)-C(33)-N(4)	127.8(4)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.4	C(65)-C(66)-C(67)	119.3(5)
C(34)-C(33)-C(32)	119.8(4)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	117.3(4)	C(65)-C(66)-H(66)	120.3

C(67)-C(66)-H(66)	120.3	C(74)-C(73)-H(73)	119.8	C(79)-C(80)-C(75)	119.7(5)	C(81)-C(86)-H(86)	120.0
C(66)-C(67)-C(68)	121.7(5)	C(72)-C(73)-H(73)	119.8	C(79)-C(80)-H(80)	120.1	C(88)-C(87)-C(92)	120.0
C(66)-C(67)-H(67)	119.2	C(73)-C(74)-C(69)	119.7(4)	C(75)-C(80)-H(80)	120.1	C(88)-C(87)-H(87A)	119.6
C(68)-C(67)-H(67)	119.2	C(73)-C(74)-H(74)	120.1	C(82)-C(81)-C(86)	119.9(4)	C(92)-C(87)-H(87A)	120.4
C(67)-C(68)-C(63)	118.6(5)	C(69)-C(74)-H(74)	120.1	C(82)-C(81)-P(1)	120.3(3)	C(89)-C(88)-C(87)	120.0
C(67)-C(68)-H(68)	120.7	C(76)-C(75)-C(80)	119.8(4)	C(86)-C(81)-P(1)	119.7(3)	C(89)-C(88)-H(88A)	120.1
C(63)-C(68)-H(68)	120.7	C(76)-C(75)-P(1)	118.9(3)	C(83)-C(82)-C(81)	119.2(4)	C(87)-C(88)-H(88A)	119.9
C(74)-C(69)-C(70)	119.0(4)	C(80)-C(75)-P(1)	120.7(3)	C(83)-C(82)-H(82)	120.4	C(90)-C(89)-C(88)	120.0
C(74)-C(69)-P(1)	121.2(3)	C(75)-C(76)-C(77)	119.7(4)	C(81)-C(82)-H(82)	120.4	C(90)-C(89)-H(89A)	120.1
C(70)-C(69)-P(1)	119.7(3)	C(75)-C(76)-H(76)	120.1	C(82)-C(83)-C(84)	120.2(4)	C(88)-C(89)-H(89A)	119.9
C(71)-C(70)-C(69)	120.8(4)	C(77)-C(76)-H(76)	120.1	C(82)-C(83)-H(83)	119.9	C(89)-C(90)-C(91)	120.0
C(71)-C(70)-H(70)	119.6	C(78)-C(77)-C(76)	119.1(5)	C(84)-C(83)-H(83)	119.9	C(89)-C(90)-H(90A)	120.1
C(69)-C(70)-H(70)	119.6	C(78)-C(77)-H(77)	120.4	C(85)-C(84)-C(83)	120.9(4)	C(91)-C(90)-H(90A)	119.9
C(72)-C(71)-C(70)	120.1(4)	C(76)-C(77)-H(77)	120.4	C(85)-C(84)-H(84)	119.5	C(92)-C(91)-C(90)	120.0
C(72)-C(71)-H(71)	120.0	C(79)-C(78)-C(77)	121.5(5)	C(83)-C(84)-H(84)	119.5	C(92)-C(91)-H(91A)	120.1
C(70)-C(71)-H(71)	120.0	C(79)-C(78)-H(78)	119.3	C(84)-C(85)-C(86)	119.7(4)	C(90)-C(91)-H(91A)	119.9
C(71)-C(72)-C(73)	119.9(4)	C(77)-C(78)-H(78)	119.3	C(84)-C(85)-H(85)	120.1	C(91)-C(92)-C(87)	120.0
C(71)-C(72)-H(72)	120.0	C(78)-C(79)-C(80)	120.1(5)	C(86)-C(85)-H(85)	120.1	C(91)-C(92)-H(92A)	120.0
C(73)-C(72)-H(72)	120.0	C(78)-C(79)-H(79)	120.0	C(85)-C(86)-C(81)	120.1(4)	C(87)-C(92)-H(92A)	120.0
C(74)-C(73)-C(72)	120.5(4)	C(80)-C(79)-H(79)	120.0	C(85)-C(86)-H(86)	120.0		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 14. Distances [Å] et angles [deg] pour **6** (*chapitre 4*).

Th-O(1)	2.260(3)	O(7)-C(71)	1.516(11)	C(7)-C(9)	1.552(9)	C(16)-H(16)	0.9300
Th-O(2)	2.284(3)	O(8)-C(72)	1.363(10)	C(8)-H(8A)	0.9600	C(17)-C(19)	1.516(7)
Th-N(3)	2.452(3)	O(8)-C(73)	1.415(9)	C(8)-H(8B)	0.9600	C(18)-H(18A)	0.9600
Th-N(5)	2.460(4)	N(1)-C(15)	1.365(6)	C(8)-H(8C)	0.9600	C(18)-H(18B)	0.9600
Th-N(1)	2.474(4)	N(1)-C(2)	1.414(6)	C(9)-H(9A)	0.9600	C(18)-H(18C)	0.9600
Th-N(4)	2.535(4)	N(2)-C(17)	1.334(6)	C(9)-H(9B)	0.9600	C(19)-H(19A)	0.9600
Th-N(2)	2.617(4)	N(2)-C(20)	1.445(6)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(19)-H(19B)	0.9600
Na-N(7)	2.336(7)	N(3)-C(46)	1.319(5)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(19)-H(19C)	0.9600
Na-O(8)	2.437(6)	N(3)-C(33)	1.403(5)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(20)-C(25)	1.403(6)
Na-O(3)	2.524(6)	N(4)-C(48)	1.316(6)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(20)-C(21)	1.404(6)
Na-O(4)	2.535(5)	N(4)-C(51)	1.434(7)	C(11)-C(13)	1.535(7)	C(21)-C(22)	1.398(7)
Na-O(6)	2.578(7)	N(5)-N(6)	1.141(6)	C(11)-C(12)	1.536(8)	C(21)-C(26)	1.522(7)
Na-O(5)	2.593(6)	N(6)-N(7)	1.147(7)	C(11)-C(14)	1.542(7)	C(22)-C(23)	1.361(7)
Na-O(7)	2.689(9)	C(1)-C(6)	1.399(7)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(22)-H(22)	0.9300
O(1)-C(1)	1.360(5)	C(1)-C(2)	1.420(7)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(23)-C(24)	1.383(6)
O(2)-C(32)	1.349(5)	C(2)-C(3)	1.383(6)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(23)-H(23)	0.9300
O(3)-C(63)	1.416(9)	C(3)-C(4)	1.400(7)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(24)-C(25)	1.386(6)
O(3)-C(74)	1.451(9)	C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-H(13B)	0.9600	C(24)-H(24)	0.9300
O(4)-C(65)	1.376(9)	C(4)-C(5)	1.393(7)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(25)-C(29)	1.526(6)
O(4)-C(64)	1.412(9)	C(4)-C(7)	1.532(7)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(26)-C(27)	1.525(8)
O(5)-C(66)	1.354(8)	C(5)-C(6)	1.404(7)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(26)-C(28)	1.561(8)
O(5)-C(67)	1.424(11)	C(5)-H(5)	0.9300	C(14)-H(14C)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800
O(6)-C(69)	1.398(13)	C(6)-C(11)	1.531(7)	C(15)-C(16)	1.371(7)	C(27)-H(27A)	0.9600
O(6)-C(68)	1.400(12)	C(7)-C(8)	1.470(8)	C(15)-C(18)	1.511(6)	C(27)-H(27B)	0.9600
O(7)-C(70)	1.266(12)	C(7)-C(10)	1.475(8)	C(16)-C(17)	1.426(6)	C(27)-H(27C)	0.9600

Partie expérimentale

C(28)-H(28A)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300	C(67)-H(67B)	0.9700	O(1)-Th-N(2)	139.32(10)
C(28)-H(28B)	0.9600	C(48)-C(50)	1.538(6)	C(68)-H(68A)	0.9700	O(2)-Th-N(2)	93.11(11)
C(28)-H(28C)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600	C(68)-H(68B)	0.9700	N(3)-Th-N(2)	96.22(12)
C(29)-C(31)	1.531(7)	C(49)-H(49B)	0.9600	C(69)-C(70)	1.485(9)	N(5)-Th-N(2)	77.57(14)
C(29)-C(30)	1.540(6)	C(49)-H(49C)	0.9600	C(69)-H(69A)	0.9700	N(1)-Th-N(2)	73.22(12)
C(29)-H(29)	0.9800	C(50)-H(50A)	0.9600	C(69)-H(69B)	0.9700	N(4)-Th-N(2)	136.13(13)
C(30)-H(30A)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600	C(70)-H(70A)	0.9700	N(7)-Na-O(8)	153.8(3)
C(30)-H(30B)	0.9600	C(50)-H(50C)	0.9600	C(70)-H(70B)	0.9700	N(7)-Na-O(3)	99.7(2)
C(30)-H(30C)	0.9600	C(51)-C(56)	1.405(7)	C(71)-C(72)	1.474(8)	O(8)-Na-O(3)	66.0(2)
C(31)-H(31A)	0.9600	C(51)-C(52)	1.415(8)	C(71)-H(71A)	0.9700	N(7)-Na-O(4)	83.0(2)
C(31)-H(31B)	0.9600	C(52)-C(53)	1.385(8)	C(71)-H(71B)	0.9700	O(8)-Na-O(4)	107.6(2)
C(31)-H(31C)	0.9600	C(52)-C(57)	1.545(7)	C(72)-H(72A)	0.9700	O(3)-Na-O(4)	64.1(2)
C(32)-C(37)	1.399(6)	C(53)-C(54)	1.398(7)	C(72)-H(72B)	0.9700	N(7)-Na-O(6)	87.4(2)
C(32)-C(33)	1.422(6)	C(53)-H(53)	0.9300	C(73)-C(74)	1.506(12)	O(8)-Na-O(6)	105.1(2)
C(33)-C(34)	1.387(6)	C(54)-C(55)	1.363(9)	C(73)-H(73A)	0.9700	O(3)-Na-O(6)	170.7(2)
C(34)-C(35)	1.383(6)	C(54)-H(54)	0.9300	C(73)-H(73B)	0.9700	O(4)-Na-O(6)	123.1(2)
C(34)-H(34)	0.9300	C(55)-C(56)	1.370(8)	C(74)-H(74A)	0.9700	N(7)-Na-O(5)	97.6(3)
C(35)-C(36)	1.383(6)	C(55)-H(55)	0.9300	C(74)-H(74B)	0.9700	O(8)-Na-O(5)	108.6(2)
C(35)-C(38)	1.545(6)	C(56)-C(60)	1.496(8)	C(75)-C(76)	1.562(16)	O(3)-Na-O(5)	121.0(2)
C(36)-C(37)	1.393(6)	C(57)-C(59)	1.514(7)	C(75)-H(75A)	0.9600	O(4)-Na-O(5)	62.8(2)
C(36)-H(36)	0.9300	C(57)-C(58)	1.521(7)	C(75)-H(75B)	0.9600	O(6)-Na-O(5)	63.2(3)
C(37)-C(42)	1.524(6)	C(57)-H(57)	0.9800	C(75)-H(75C)	0.9600	N(7)-Na-O(7)	93.3(3)
C(38)-C(39)	1.513(7)	C(58)-H(58A)	0.9600	C(76)-C(77)	1.460(15)	O(8)-Na-O(7)	71.8(3)
C(38)-C(40)	1.529(7)	C(58)-H(58B)	0.9600	C(76)-H(76A)	0.9700	O(3)-Na-O(7)	106.9(3)
C(38)-C(41)	1.530(7)	C(58)-H(58C)	0.9600	C(76)-H(76B)	0.9700	O(4)-Na-O(7)	169.3(2)
C(39)-H(39A)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600	C(77)-C(78)	1.470(13)	O(6)-Na-O(7)	66.5(3)
C(39)-H(39B)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600	C(77)-H(77A)	0.9700	O(5)-Na-O(7)	127.8(3)
C(39)-H(39C)	0.9600	C(59)-H(59C)	0.9600	C(77)-H(77B)	0.9700	C(1)-O(1)-Th	120.3(3)
C(40)-H(40A)	0.9600	C(60)-C(61)	1.542(7)	C(78)-C(79)	1.453(12)	C(32)-O(2)-Th	126.4(3)
C(40)-H(40B)	0.9600	C(60)-C(62)	1.554(7)	C(78)-H(78A)	0.9700	C(63)-O(3)-C(74)	110.1(8)
C(40)-H(40C)	0.9600	C(60)-H(60)	0.9800	C(78)-H(78B)	0.9700	C(63)-O(3)-Na	110.5(4)
C(41)-H(41A)	0.9600	C(61)-H(61A)	0.9600	C(79)-H(79A)	0.9600	C(74)-O(3)-Na	106.3(5)
C(41)-H(41B)	0.9600	C(61)-H(61B)	0.9600	C(79)-H(79B)	0.9600	C(65)-O(4)-C(64)	110.9(7)
C(41)-H(41C)	0.9600	C(61)-H(61C)	0.9600	C(79)-H(79C)	0.9600	C(65)-O(4)-Na	118.0(5)
C(42)-C(44)	1.522(7)	C(62)-H(62A)	0.9600	O(1)-Th-O(2)	82.44(11)	C(64)-O(4)-Na	119.7(5)
C(42)-C(45)	1.537(7)	C(62)-H(62B)	0.9600	O(1)-Th-N(3)	117.52(12)	C(66)-O(5)-C(67)	113.6(8)
C(42)-C(43)	1.552(7)	C(62)-H(62C)	0.9600	O(2)-Th-N(3)	64.91(11)	C(66)-O(5)-Na	109.1(5)
C(43)-H(43A)	0.9600	C(63)-C(64)	1.433(11)	O(1)-Th-N(5)	95.80(14)	C(67)-O(5)-Na	118.5(6)
C(43)-H(43B)	0.9600	C(63)-H(63A)	0.9700	O(2)-Th-N(5)	163.64(13)	C(69)-O(6)-C(68)	118.4(10)
C(43)-H(43C)	0.9600	C(63)-H(63B)	0.9700	N(3)-Th-N(5)	128.88(13)	C(69)-O(6)-Na	107.5(8)
C(44)-H(44A)	0.9600	C(64)-H(64A)	0.9700	O(1)-Th-N(1)	66.21(12)	C(68)-O(6)-Na	102.0(7)
C(44)-H(44B)	0.9600	C(64)-H(64B)	0.9700	O(2)-Th-N(1)	79.12(11)	C(70)-O(7)-C(71)	128.5(10)
C(44)-H(44C)	0.9600	C(65)-C(66)	1.476(11)	N(3)-Th-N(1)	142.07(11)	C(70)-O(7)-Na	106.8(8)
C(45)-H(45A)	0.9600	C(65)-H(65A)	0.9700	N(5)-Th-N(1)	85.27(13)	C(71)-O(7)-Na	98.8(6)
C(45)-H(45B)	0.9600	C(65)-H(65B)	0.9700	O(1)-Th-N(4)	80.52(12)	C(72)-O(8)-C(73)	113.7(8)
C(45)-H(45C)	0.9600	C(66)-H(66A)	0.9700	O(2)-Th-N(4)	114.10(12)	C(72)-O(8)-Na	112.4(6)
C(46)-C(47)	1.424(6)	C(66)-H(66B)	0.9700	N(3)-Th-N(4)	68.46(11)	C(73)-O(8)-Na	117.1(5)
C(46)-C(49)	1.508(6)	C(67)-C(68)	1.489(9)	N(5)-Th-N(4)	81.44(14)	C(15)-N(1)-C(2)	119.9(4)
C(47)-C(48)	1.398(7)	C(67)-H(67A)	0.9700	N(1)-Th-N(4)	142.60(12)	C(15)-N(1)-Th	125.6(3)

Partie expérimentale

C(2)-N(1)-Th	112.1(3)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(17)-N(2)-C(20)	117.8(4)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
C(17)-N(2)-Th	125.7(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(25)-C(20)-C(21)	120.3(4)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
C(20)-N(2)-Th	115.3(3)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	119.8(4)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(46)-N(3)-C(33)	126.6(4)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(2)	119.8(4)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
C(46)-N(3)-Th	109.8(3)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	117.7(5)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
C(33)-N(3)-Th	120.3(3)	C(6)-C(11)-C(13)	110.2(4)	C(22)-C(21)-C(26)	117.9(5)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(48)-N(4)-C(51)	120.1(4)	C(6)-C(11)-C(12)	112.6(4)	C(20)-C(21)-C(26)	124.3(5)	O(2)-C(32)-C(37)	123.8(4)
C(48)-N(4)-Th	106.4(3)	C(13)-C(11)-C(12)	107.2(5)	C(23)-C(22)-C(21)	122.4(5)	O(2)-C(32)-C(33)	116.2(4)
C(51)-N(4)-Th	132.5(3)	C(6)-C(11)-C(14)	109.5(5)	C(23)-C(22)-H(22)	118.8	C(37)-C(32)-C(33)	120.0(4)
N(6)-N(5)-Th	162.1(4)	C(13)-C(11)-C(14)	107.6(4)	C(21)-C(22)-H(22)	118.8	C(34)-C(33)-N(3)	127.5(4)
N(5)-N(6)-N(7)	177.2(9)	C(12)-C(11)-C(14)	109.6(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119.5(5)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(4)
N(6)-N(7)-Na	165.3(6)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.3	N(3)-C(33)-C(32)	112.0(4)
O(1)-C(1)-C(6)	124.9(5)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.3	C(35)-C(34)-C(33)	120.4(4)
O(1)-C(1)-C(2)	115.6(5)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	120.8(5)	C(35)-C(34)-H(34)	119.8
C(6)-C(1)-C(2)	119.4(4)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.6	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(3)-C(2)-N(1)	124.6(5)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.6	C(36)-C(35)-C(34)	118.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.8(5)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	119.3(4)	C(36)-C(35)-C(38)	119.5(4)
N(1)-C(2)-C(1)	114.4(4)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	119.3(4)	C(34)-C(35)-C(38)	122.1(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.1(5)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	121.2(4)	C(35)-C(36)-C(37)	123.9(4)
C(2)-C(3)-H(3)	119.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	112.5(5)	C(35)-C(36)-H(36)	118.0
C(4)-C(3)-H(3)	119.4	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-C(28)	109.3(5)	C(37)-C(36)-H(36)	118.0
C(5)-C(4)-C(3)	117.0(5)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(26)-C(28)	110.1(5)	C(36)-C(37)-C(32)	117.0(4)
C(5)-C(4)-C(7)	122.2(5)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	108.3	C(36)-C(37)-C(42)	122.4(4)
C(3)-C(4)-C(7)	120.8(5)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	108.3	C(32)-C(37)-C(42)	120.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	124.0(5)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	108.3	C(39)-C(38)-C(40)	109.1(5)
C(4)-C(5)-H(5)	118.0	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(39)-C(38)-C(41)	110.8(5)
C(6)-C(5)-H(5)	118.0	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(40)-C(38)-C(41)	106.6(5)
C(1)-C(6)-C(5)	117.6(5)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(39)-C(38)-C(35)	109.4(4)
C(1)-C(6)-C(11)	121.8(4)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(40)-C(38)-C(35)	112.6(4)
C(5)-C(6)-C(11)	120.6(5)	N(1)-C(15)-C(16)	123.1(4)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(41)-C(38)-C(35)	108.4(4)
C(8)-C(7)-C(10)	113.6(6)	N(1)-C(15)-C(18)	120.7(5)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5
C(8)-C(7)-C(4)	110.0(5)	C(16)-C(15)-C(18)	116.1(5)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5
C(10)-C(7)-C(4)	113.4(5)	C(15)-C(16)-C(17)	131.9(5)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(8)-C(7)-C(9)	106.0(6)	C(15)-C(16)-H(16)	114.0	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5
C(10)-C(7)-C(9)	104.6(6)	C(17)-C(16)-H(16)	114.0	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(4)-C(7)-C(9)	108.8(5)	N(2)-C(17)-C(16)	123.8(5)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	121.2(4)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	114.9(4)	C(25)-C(29)-C(31)	110.0(4)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-C(29)-C(30)	113.9(4)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(31)-C(29)-C(30)	108.7(4)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	108.0	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	108.0	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	108.0	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5
C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5

Partie expérimentale

C(44)-C(42)-C(37)	110.3(4)	C(53)-C(52)-C(57)	119.7(5)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(72)-C(71)-O(7)	117.8(9)
C(44)-C(42)-C(45)	108.8(4)	C(51)-C(52)-C(57)	120.4(5)	O(3)-C(63)-C(64)	112.9(8)	C(72)-C(71)-H(71A)	107.9
C(37)-C(42)-C(45)	112.0(4)	C(52)-C(53)-C(54)	118.6(6)	O(3)-C(63)-H(63A)	109.0	O(7)-C(71)-H(71A)	107.9
C(44)-C(42)-C(43)	108.3(4)	C(52)-C(53)-H(53)	120.7	C(64)-C(63)-H(63A)	109.0	C(72)-C(71)-H(71B)	107.9
C(37)-C(42)-C(43)	110.8(4)	C(54)-C(53)-H(53)	120.7	O(3)-C(63)-H(63B)	109.0	O(7)-C(71)-H(71B)	107.9
C(45)-C(42)-C(43)	106.5(4)	C(55)-C(54)-C(53)	121.1(6)	C(64)-C(63)-H(63B)	109.0	H(71A)-C(71)-H(71B)	107.2
C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.5	H(63A)-C(63)-H(63B)	107.8	O(8)-C(72)-C(71)	110.4(9)
C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.5	O(4)-C(64)-C(63)	106.2(7)	O(8)-C(72)-H(72A)	109.6
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(55)-C(56)	121.9(5)	O(4)-C(64)-H(64A)	110.5	C(71)-C(72)-H(72A)	109.6
C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.0	C(63)-C(64)-H(64A)	110.5	O(8)-C(72)-H(72B)	109.6
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.0	O(4)-C(64)-H(64B)	110.5	C(71)-C(72)-H(72B)	109.6
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	118.4(6)	C(63)-C(64)-H(64B)	110.5	H(72A)-C(72)-H(72B)	108.1
C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	120.4(5)	H(64A)-C(64)-H(64B)	108.7	O(8)-C(73)-C(74)	105.6(8)
C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	121.2(6)	O(4)-C(65)-C(66)	104.2(7)	O(8)-C(73)-H(73A)	110.6
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(59)-C(57)-C(58)	109.4(4)	O(4)-C(65)-H(65A)	110.9	C(74)-C(73)-H(73A)	110.6
C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-C(52)	112.3(4)	C(66)-C(65)-H(65A)	110.9	O(8)-C(73)-H(73B)	110.6
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(58)-C(57)-C(52)	115.1(5)	O(4)-C(65)-H(65B)	110.9	C(74)-C(73)-H(73B)	110.6
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	106.5	C(66)-C(65)-H(65B)	110.9	H(73A)-C(73)-H(73B)	108.8
C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	106.5	H(65A)-C(65)-H(65B)	108.9	O(3)-C(74)-C(73)	102.7(8)
C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	106.5	O(5)-C(66)-C(65)	108.3(7)	O(3)-C(74)-H(74A)	111.2
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5	O(5)-C(66)-H(66A)	110.0	C(73)-C(74)-H(74A)	111.2
C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5	C(65)-C(66)-H(66A)	110.0	O(3)-C(74)-H(74B)	111.2
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	O(5)-C(66)-H(66B)	110.0	C(73)-C(74)-H(74B)	111.2
H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5	C(65)-C(66)-H(66B)	110.0	H(74A)-C(74)-H(74B)	109.1
N(3)-C(46)-C(47)	119.2(4)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66B)	108.4	C(76)-C(75)-H(75A)	109.5
N(3)-C(46)-C(49)	124.2(4)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	O(5)-C(67)-C(68)	100.6(9)	C(76)-C(75)-H(75B)	109.5
C(47)-C(46)-C(49)	116.6(4)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5	O(5)-C(67)-H(67A)	111.6	H(75A)-C(75)-H(75B)	109.5
C(48)-C(47)-C(46)	124.3(5)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5	C(68)-C(67)-H(67A)	111.6	C(76)-C(75)-H(75C)	109.5
C(48)-C(47)-H(47)	117.9	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	O(5)-C(67)-H(67B)	111.6	H(75A)-C(75)-H(75C)	109.5
C(46)-C(47)-H(47)	117.9	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5	C(68)-C(67)-H(67B)	111.6	H(75B)-C(75)-H(75C)	109.5
N(4)-C(48)-C(47)	122.7(4)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	H(67A)-C(67)-H(67B)	109.4	C(77)-C(76)-C(75)	110.8(11)
N(4)-C(48)-C(50)	122.3(5)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	O(6)-C(68)-C(67)	109.5(11)	C(77)-C(76)-H(76A)	109.5
C(47)-C(48)-C(50)	115.0(5)	C(56)-C(60)-C(61)	110.7(5)	O(6)-C(68)-H(68A)	109.8	C(75)-C(76)-H(76A)	109.5
C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(56)-C(60)-C(62)	113.3(5)	C(67)-C(68)-H(68A)	109.8	C(77)-C(76)-H(76B)	109.5
C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(61)-C(60)-C(62)	108.6(4)	O(6)-C(68)-H(68B)	109.8	C(75)-C(76)-H(76B)	109.5
H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	108.0	C(67)-C(68)-H(68B)	109.8	H(76A)-C(76)-H(76B)	108.1
C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	108.0	H(68A)-C(68)-H(68B)	108.2	C(76)-C(77)-C(78)	114.5(10)
H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	108.0	O(6)-C(69)-C(70)	108.8(11)	C(76)-C(77)-H(77A)	108.6
H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5	O(6)-C(69)-H(69A)	109.9	C(78)-C(77)-H(77A)	108.6
C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5	C(70)-C(69)-H(69A)	109.9	C(76)-C(77)-H(77B)	108.6
C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	O(6)-C(69)-H(69B)	109.9	C(78)-C(77)-H(77B)	108.6
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5	C(70)-C(69)-H(69B)	109.9	H(77A)-C(77)-H(77B)	107.6
C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(69A)-C(69)-H(69B)	108.3	C(79)-C(78)-C(77)	115.5(9)
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	O(7)-C(70)-C(69)	126.5(12)	C(79)-C(78)-H(78A)	108.4
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5	O(7)-C(70)-H(70A)	105.7	C(77)-C(78)-H(78A)	108.4
C(56)-C(51)-C(52)	120.0(5)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5	C(69)-C(70)-H(70A)	105.7	C(79)-C(78)-H(78B)	108.4
C(56)-C(51)-N(4)	122.8(5)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	O(7)-C(70)-H(70B)	105.7	C(77)-C(78)-H(78B)	108.4
C(52)-C(51)-N(4)	117.0(4)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	H(70A)-C(70)-H(70B)	106.1	H(78A)-C(78)-H(78B)	107.5
C(53)-C(52)-C(51)	119.9(5)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5			C(78)-C(79)-H(79A)	109.5

C(78)-C(79)-H(79B)	109.5	C(78)-C(79)-H(79C)	109.5	H(79B)-C(79)-H(79C)	109.5
H(79A)-C(79)-H(79B)	109.5	H(79A)-C(79)-H(79C)	109.5		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 15. Distances [Å] et angles [deg] pour **7** (*chapitre 4*).

Th-O(1)	2.2503(18)	C(10A)-H(10B)	0.9601	C(24)-H(24)	0.9300	C(42)-C(43)	1.536(4)
Th-O(2)	2.2837(18)	C(10A)-H(10C)	0.9601	C(25)-C(29)	1.524(4)	C(42)-C(45)	1.542(4)
Th-N(3)	2.441(2)	C(8B)-H(8D)	0.9598	C(26)-C(28)	1.520(4)	C(43)-H(43A)	0.9600
Th-O(3)	2.4818(18)	C(8B)-H(8E)	0.9602	C(26)-C(27)	1.531(4)	C(43)-H(43B)	0.9600
Th-N(1)	2.496(2)	C(8B)-H(8F)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9600
Th-N(4)	2.525(2)	C(9B)-H(9D)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(44)-H(44A)	0.9600
Th-N(2)	2.640(2)	C(9B)-H(9E)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9600
S(1)-O(3)	1.5237(19)	C(9B)-H(9F)	0.9599	C(27)-H(27C)	0.9600	C(44)-H(44C)	0.9600
S(1)-C(63)	1.776(3)	C(10B)-H(10D)	0.9601	C(28)-H(28A)	0.9600	C(45)-H(45A)	0.9600
S(1)-C(64)	1.795(3)	C(10B)-H(10E)	0.9599	C(28)-H(28B)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600
O(1)-C(1)	1.357(3)	C(10B)-H(10F)	0.9601	C(28)-H(28C)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600
O(2)-C(32)	1.355(3)	C(11)-C(13)	1.509(4)	C(29)-C(30)	1.513(4)	C(46)-C(47)	1.414(4)
N(1)-C(15)	1.328(3)	C(11)-C(14)	1.523(4)	C(29)-C(31)	1.527(4)	C(46)-C(49)	1.495(4)
N(1)-C(2)	1.432(3)	C(11)-C(12)	1.532(4)	C(29)-H(29)	0.9800	C(47)-C(48)	1.411(4)
N(2)-C(17)	1.317(3)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300
N(2)-C(20)	1.449(3)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(30)-H(30B)	0.9600	C(48)-C(50)	1.506(4)
N(3)-C(46)	1.327(3)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
N(3)-C(33)	1.409(3)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	C(49)-H(49B)	0.9600
N(4)-C(48)	1.335(3)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600
N(4)-C(51)	1.453(4)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(50)-H(50A)	0.9600
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(32)-C(37)	1.402(4)	C(50)-H(50B)	0.9600
C(1)-C(6)	1.406(4)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(32)-C(33)	1.403(4)	C(50)-H(50C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.390(4)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(33)-C(34)	1.387(4)	C(51)-C(56)	1.393(4)
C(3)-C(4)	1.398(4)	C(15)-C(16)	1.399(4)	C(34)-C(35)	1.398(4)	C(51)-C(52)	1.413(4)
C(3)-H(3)	0.9300	C(15)-C(18)	1.527(4)	C(34)-H(34)	0.9300	C(52)-C(53)	1.400(4)
C(4)-C(5)	1.395(4)	C(16)-C(17)	1.413(4)	C(35)-C(36)	1.393(4)	C(52)-C(57)	1.518(4)
C(4)-C(7)	1.534(4)	C(16)-H(16)	0.9300	C(35)-C(38)	1.544(4)	C(53)-C(54)	1.368(4)
C(5)-C(6)	1.398(4)	C(17)-C(19)	1.519(4)	C(36)-C(37)	1.402(4)	C(53)-H(53)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(18)-H(18A)	0.9600	C(36)-H(36)	0.9300	C(54)-C(55)	1.367(4)
C(6)-C(11)	1.534(4)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(37)-C(42)	1.534(4)	C(54)-H(54)	0.9300
C(7)-C(10B)	1.478(18)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(38)-C(39)	1.512(4)	C(55)-C(56)	1.398(4)
C(7)-C(8B)	1.49(2)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(38)-C(40)	1.519(4)	C(55)-H(55)	0.9300
C(7)-C(9A)	1.496(5)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(38)-C(41)	1.534(4)	C(56)-C(60)	1.514(4)
C(7)-C(10A)	1.528(5)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(39)-H(39A)	0.9600	C(57)-C(59)	1.511(4)
C(7)-C(8A)	1.536(5)	C(20)-C(21)	1.413(4)	C(39)-H(39B)	0.9600	C(57)-C(58)	1.522(4)
C(7)-C(9B)	1.542(19)	C(20)-C(25)	1.416(4)	C(39)-H(39C)	0.9600	C(57)-H(57)	0.9800
C(8A)-H(8A)	0.9602	C(21)-C(22)	1.397(4)	C(40)-H(40A)	0.9600	C(58)-H(58A)	0.9600
C(8A)-H(8B)	0.9600	C(21)-C(26)	1.524(4)	C(40)-H(40B)	0.9600	C(58)-H(58B)	0.9600
C(8A)-H(8C)	0.9599	C(22)-C(23)	1.373(4)	C(40)-H(40C)	0.9600	C(58)-H(58C)	0.9600
C(9A)-H(9A)	0.9600	C(22)-H(22)	0.9300	C(41)-H(41A)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600
C(9A)-H(9B)	0.9600	C(23)-C(24)	1.389(4)	C(41)-H(41B)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600
C(9A)-H(9C)	0.9599	C(23)-H(23)	0.9300	C(41)-H(41C)	0.9600	C(59)-H(59C)	0.9600
C(10A)-H(10A)	0.9598	C(24)-C(25)	1.384(4)	C(42)-C(44)	1.532(4)	C(60)-C(62)	1.523(5)

Partie expérimentale

C(60)-C(61)	1.545(4)	C(33)-N(3)-Th	120.69(17)	C(7)-C(10A)-H(10C)	107.0	C(15)-C(16)-H(16)	114.8
C(60)-H(60)	0.9800	C(48)-N(4)-C(51)	119.7(2)	H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(17)-C(16)-H(16)	114.8
C(61)-H(61A)	0.9600	C(48)-N(4)-Th	104.38(18)	H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5	N(2)-C(17)-C(16)	125.1(3)
C(61)-H(61B)	0.9600	C(51)-N(4)-Th	135.43(18)	C(7)-C(8B)-H(8D)	114.3	N(2)-C(17)-C(19)	121.7(3)
C(61)-H(61C)	0.9600	O(1)-C(1)-C(2)	116.2(2)	C(7)-C(8B)-H(8E)	110.6	C(16)-C(17)-C(19)	113.1(3)
C(62)-H(62A)	0.9600	O(1)-C(1)-C(6)	124.2(3)	H(8D)-C(8B)-H(8E)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(62)-H(62B)	0.9600	C(2)-C(1)-C(6)	119.5(3)	C(7)-C(8B)-H(8F)	103.3	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(62)-H(62C)	0.9600	C(3)-C(2)-C(1)	121.3(3)	H(8D)-C(8B)-H(8F)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(63)-H(63A)	0.9600	C(3)-C(2)-N(1)	122.5(3)	H(8E)-C(8B)-H(8F)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(63)-H(63B)	0.9600	C(1)-C(2)-N(1)	115.9(2)	C(7)-C(9B)-H(9D)	106.4	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(63)-H(63C)	0.9600	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(3)	C(7)-C(9B)-H(9E)	112.9	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(64)-H(64A)	0.9600	C(9D)-C(3)-H(3)	119.8	H(9D)-C(9B)-H(9E)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(64)-H(64B)	0.9600	C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(7)-C(9B)-H(9F)	109.1	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
C(64)-H(64C)	0.9600	C(5)-C(4)-C(3)	116.9(3)	H(9D)-C(9B)-H(9F)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
O(1)-Th-O(2)	83.83(7)	C(5)-C(4)-C(7)	123.1(3)	H(9E)-C(9B)-H(9F)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
O(1)-Th-N(3)	119.73(7)	C(3)-C(4)-C(7)	119.9(3)	C(7)-C(10B)-H(10D)	106.4	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
O(2)-Th-N(3)	64.44(7)	C(4)-C(5)-C(6)	124.4(3)	C(7)-C(10B)-H(10E)	111.8	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
O(1)-Th-O(3)	91.10(6)	C(4)-C(5)-H(5)	117.8	H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	119.9(3)
O(2)-Th-O(3)	163.29(6)	C(6)-C(5)-H(5)	117.8	C(7)-C(10B)-H(10F)	110.2	C(21)-C(20)-N(2)	120.6(3)
N(3)-Th-O(3)	131.04(7)	C(5)-C(6)-C(1)	117.2(3)	H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	119.5(2)
O(1)-Th-N(1)	66.99(7)	C(5)-C(6)-C(11)	121.4(3)	H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	118.6(3)
O(2)-Th-N(1)	79.07(7)	C(1)-C(6)-C(11)	121.4(3)	C(13)-C(11)-C(14)	108.3(3)	C(22)-C(21)-C(26)	117.9(3)
N(3)-Th-N(1)	140.73(7)	C(10B)-C(7)-C(8B)	105.3(11)	C(13)-C(11)-C(12)	107.8(3)	C(20)-C(21)-C(26)	123.5(3)
O(3)-Th-N(1)	84.29(7)	C(9A)-C(7)-C(10A)	108.7(3)	C(14)-C(11)-C(12)	107.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.8(3)
O(1)-Th-N(4)	81.89(7)	C(10B)-C(7)-C(4)	111.0(7)	C(13)-C(11)-C(6)	111.2(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119.1
O(2)-Th-N(4)	114.66(7)	C(8B)-C(7)-C(4)	111.9(7)	C(14)-C(11)-C(6)	112.7(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.1
N(3)-Th-N(4)	69.07(7)	C(9A)-C(7)-C(4)	110.1(3)	C(12)-C(11)-C(6)	109.0(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.1(3)
O(3)-Th-N(4)	80.17(7)	C(10A)-C(7)-C(4)	112.5(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.5
N(1)-Th-N(4)	144.82(8)	C(9A)-C(7)-C(8A)	108.2(3)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.5
O(1)-Th-N(2)	138.55(7)	C(10A)-C(7)-C(8A)	108.0(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(25)-C(24)-C(23)	121.9(3)
O(2)-Th-N(2)	96.09(7)	C(4)-C(7)-C(8A)	109.2(3)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.1
N(3)-Th-N(2)	96.67(7)	C(10B)-C(7)-C(9B)	108.8(11)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.1
O(3)-Th-N(2)	77.23(7)	C(8B)-C(7)-C(9B)	112.2(11)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	118.7(3)
N(1)-Th-N(2)	72.29(7)	C(4)-C(7)-C(9B)	107.6(7)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	119.5(3)
N(4)-Th-N(2)	133.07(7)	C(7)-C(8A)-H(8A)	109.4	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	121.7(3)
O(3)-S(1)-C(63)	105.40(14)	C(7)-C(8A)-H(8B)	112.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(28)-C(26)-C(21)	112.6(3)
O(3)-S(1)-C(64)	104.49(14)	H(8A)-C(8A)-H(8B)	109.5	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	109.5(2)
C(63)-S(1)-C(64)	97.98(16)	C(7)-C(8A)-H(8C)	106.7	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(26)-C(27)	111.4(3)
C(1)-O(1)-Th	120.01(17)	H(8A)-C(8A)-H(8C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	107.7
C(32)-O(2)-Th	126.52(17)	H(8B)-C(8A)-H(8C)	109.5	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	107.7
S(1)-O(3)-Th	150.73(12)	C(7)-C(9A)-H(9A)	108.8	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	107.7
C(15)-N(1)-C(2)	119.9(2)	C(7)-C(9A)-H(9B)	110.9	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
C(15)-N(1)-Th	127.37(18)	H(9A)-C(9A)-H(9B)	109.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
C(2)-N(1)-Th	109.29(16)	C(7)-C(9A)-H(9C)	108.7	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(17)-N(2)-C(20)	118.0(2)	H(9A)-C(9A)-H(9C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
C(17)-N(2)-Th	126.06(18)	H(9B)-C(9A)-H(9C)	109.5	N(1)-C(15)-C(16)	123.2(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(20)-N(2)-Th	115.56(16)	C(7)-C(10A)-H(10A)	109.5	N(1)-C(15)-C(18)	121.9(2)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(46)-N(3)-C(33)	127.7(2)	C(7)-C(10A)-H(10B)	111.9	C(16)-C(15)-C(18)	114.9(2)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
C(46)-N(3)-Th	108.74(17)	H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5	C(15)-C(16)-C(17)	130.4(3)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5

Partie expérimentale

H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(40)-C(38)-C(35)	111.9(3)	N(3)-C(46)-C(47)	118.9(3)	C(58)-C(57)-H(57)	107.5
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	C(41)-C(38)-C(35)	108.8(3)	N(3)-C(46)-C(49)	124.4(3)	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	C(47)-C(46)-C(49)	116.8(3)	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(48)-C(47)-C(46)	124.7(3)	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5
C(30)-C(29)-C(25)	110.4(2)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(48)-C(47)-H(47)	117.6	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5
C(30)-C(29)-C(31)	109.6(2)	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(47)-H(47)	117.6	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5
C(25)-C(29)-C(31)	113.4(2)	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	N(4)-C(48)-C(47)	122.3(3)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5
C(30)-C(29)-H(29)	107.8	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	N(4)-C(48)-C(50)	121.6(3)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5
C(25)-C(29)-H(29)	107.8	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	116.1(3)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5
C(31)-C(29)-H(29)	107.8	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(60)-C(62)	111.2(3)
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(60)-C(61)	111.6(3)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(62)-C(60)-C(61)	109.9(3)
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	108.0
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	108.0
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	108.0
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(37)	110.9(2)	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(43)	108.9(3)	C(56)-C(51)-C(52)	121.5(3)	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5
O(2)-C(32)-C(37)	124.3(3)	C(37)-C(42)-C(43)	109.4(2)	C(56)-C(51)-N(4)	122.8(3)	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5
O(2)-C(32)-C(33)	115.9(2)	C(44)-C(42)-C(45)	107.6(3)	C(52)-C(51)-N(4)	115.6(3)	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5
C(37)-C(32)-C(33)	119.8(3)	C(37)-C(42)-C(45)	112.0(2)	C(53)-C(52)-C(51)	117.4(3)	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(34)-C(33)-C(32)	121.4(3)	C(43)-C(42)-C(45)	107.8(2)	C(53)-C(52)-C(57)	120.2(3)	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5
C(34)-C(33)-N(3)	126.3(3)	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(51)-C(52)-C(57)	122.3(3)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5
C(32)-C(33)-N(3)	111.9(2)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(53)-C(52)	121.4(3)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(33)-C(34)-C(35)	120.3(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(53)-H(53)	119.3	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	119.9	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(52)-C(53)-H(53)	119.3	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
C(35)-C(34)-H(34)	119.9	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(54)-C(53)	120.4(3)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(36)-C(35)-C(34)	117.2(3)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.8	S(1)-C(63)-H(63A)	109.5
C(36)-C(35)-C(38)	123.3(3)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.8	S(1)-C(63)-H(63B)	109.5
C(34)-C(35)-C(38)	119.5(3)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(54)-C(55)-C(56)	121.3(3)	H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
C(35)-C(36)-C(37)	124.4(3)	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.3	S(1)-C(63)-H(63C)	109.5
C(35)-C(36)-H(36)	117.8	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.3	H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
C(37)-C(36)-H(36)	117.8	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(51)-C(56)-C(55)	118.0(3)	H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
C(32)-C(37)-C(36)	116.9(3)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	123.2(3)	S(1)-C(64)-H(64A)	109.5
C(32)-C(37)-C(42)	121.0(2)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	118.9(3)	S(1)-C(64)-H(64B)	109.5
C(36)-C(37)-C(42)	122.1(2)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(59)-C(57)-C(52)	112.6(3)	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5
C(39)-C(38)-C(40)	108.5(3)	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(59)-C(57)-C(58)	110.9(3)	S(1)-C(64)-H(64C)	109.5
C(39)-C(38)-C(41)	108.6(3)	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(52)-C(57)-C(58)	110.6(3)	H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5
C(40)-C(38)-C(41)	108.8(3)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	107.5	H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5
C(39)-C(38)-C(35)	110.2(3)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	107.5		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 16. Distances [Å] et angles [deg] pour **11** (*chapitre 4*).

U-O(1)	1.805(3)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(34)-C(35)	1.388(6)	C(53)-H(53)	0.9300
U-O(2)	2.217(3)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(34)-H(34)	0.9300	C(54)-C(55)	1.397(7)
U-O(3)	2.219(3)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(35)-C(36)	1.409(6)	C(54)-H(54)	0.9300
U-N(1)	2.311(3)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(35)-C(38)	1.538(6)	C(55)-C(56)	1.394(6)
U-N(3)	2.330(4)	C(15)-C(16)	1.370(6)	C(36)-C(37)	1.375(6)	C(55)-H(55)	0.9300
U-N(4)	2.447(3)	C(15)-C(18)	1.518(6)	C(36)-H(36)	0.9300	C(56)-C(60)	1.514(7)
U-N(2)	2.467(4)	C(16)-C(17)	1.443(6)	C(37)-C(42)	1.544(6)	C(57)-C(59)	1.520(6)
O(2)-C(1)	1.361(5)	C(16)-H(16)	0.9300	C(38)-C(41)	1.511(6)	C(57)-C(58)	1.528(7)
O(3)-C(32)	1.340(5)	C(17)-C(19)	1.501(6)	C(38)-C(40)	1.508(7)	C(57)-H(57)	0.9800
N(1)-C(15)	1.356(5)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(38)-C(39)	1.520(7)	C(58)-H(58A)	0.9600
N(1)-C(2)	1.398(5)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(39)-H(39A)	0.9600	C(58)-H(58B)	0.9600
N(2)-C(17)	1.316(5)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(39)-H(39B)	0.9600	C(58)-H(58C)	0.9600
N(2)-C(20)	1.454(6)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(39)-H(39C)	0.9600	C(59)-H(59A)	0.9600
N(3)-C(46)	1.361(5)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(40)-H(40A)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600
N(3)-C(33)	1.401(5)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(40)-H(40B)	0.9600	C(59)-H(59C)	0.9600
N(4)-C(48)	1.310(5)	C(20)-C(25)	1.397(6)	C(40)-H(40C)	0.9600	C(60)-C(61)	1.533(7)
N(4)-C(51)	1.438(5)	C(20)-C(21)	1.403(7)	C(41)-H(41A)	0.9600	C(60)-C(62)	1.540(6)
C(1)-C(6)	1.387(6)	C(21)-C(22)	1.390(7)	C(41)-H(41B)	0.9600	C(60)-H(60)	0.9800
C(1)-C(2)	1.413(6)	C(21)-C(26)	1.532(6)	C(41)-H(41C)	0.9600	C(61)-H(61A)	0.9600
C(2)-C(3)	1.390(6)	C(22)-C(23)	1.383(7)	C(42)-C(43)	1.534(6)	C(61)-H(61B)	0.9600
C(3)-C(4)	1.391(6)	C(22)-H(22)	0.9300	C(42)-C(45)	1.530(6)	C(61)-H(61C)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(23)-C(24)	1.370(8)	C(42)-C(44)	1.538(6)	C(62)-H(62A)	0.9600
C(4)-C(5)	1.397(6)	C(23)-H(23)	0.9300	C(43)-H(43A)	0.9600	C(62)-H(62B)	0.9600
C(4)-C(7)	1.542(6)	C(24)-C(25)	1.378(7)	C(43)-H(43B)	0.9600	C(62)-H(62C)	0.9600
C(5)-C(6)	1.407(6)	C(24)-H(24)	0.9300	C(43)-H(43C)	0.9600	C(63)-C(64)	1.466(9)
C(5)-H(5)	0.9300	C(25)-C(29)	1.521(7)	C(44)-H(44A)	0.9600	C(63)-C(67)	1.491(7)
C(6)-C(11)	1.544(6)	C(26)-C(28)	1.505(8)	C(44)-H(44B)	0.9600	C(63)-H(63A)	0.9700
C(7)-C(10)	1.520(7)	C(26)-C(27)	1.509(7)	C(44)-H(44C)	0.9600	C(63)-H(63B)	0.9700
C(7)-C(8)	1.531(7)	C(26)-H(26)	0.9800	C(45)-H(45A)	0.9600	C(64)-C(66)	1.498(9)
C(7)-C(9)	1.533(7)	C(27)-H(27A)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600	C(64)-C(65)	1.504(9)
C(8)-H(8A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600	C(64)-H(64)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	C(46)-C(47)	1.383(5)	C(65)-H(65A)	0.9600
C(8)-H(8C)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600	C(46)-C(49)	1.510(6)	C(65)-H(65B)	0.9600
C(9)-H(9A)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600	C(47)-C(48)	1.443(6)	C(65)-H(65C)	0.9600
C(9)-H(9B)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300	C(66)-H(66A)	0.9600
C(9)-H(9C)	0.9600	C(29)-C(30)	1.529(7)	C(48)-C(50)	1.508(5)	C(66)-H(66B)	0.9600
C(10)-H(10A)	0.9600	C(29)-C(31)	1.557(6)	C(49)-H(49A)	0.9600	C(66)-H(66C)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600	C(29)-H(29)	0.9800	C(49)-H(49B)	0.9600	C(67)-C(69B)	1.430(8)
C(10)-H(10C)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600	C(67)-C(68A)	1.457(8)
C(11)-C(12)	1.526(6)	C(30)-H(30B)	0.9600	C(50)-H(50A)	0.9600	C(67)-C(70A)	1.511(8)
C(11)-C(13)	1.527(6)	C(30)-H(30C)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600	C(67)-C(68B)	1.523(8)
C(11)-C(14)	1.532(6)	C(31)-H(31A)	0.9600	C(50)-H(50C)	0.9600	C(67)-C(69A)	1.566(8)
C(12)-H(12A)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(51)-C(56)	1.404(6)	C(67)-C(70B)	1.587(8)
C(12)-H(12B)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(51)-C(52)	1.414(6)	C(68A)-H(68A)	0.9603
C(12)-H(12C)	0.9600	C(32)-C(33)	1.406(6)	C(52)-C(53)	1.387(6)	C(68A)-H(68B)	0.9604
C(13)-H(13A)	0.9600	C(32)-C(37)	1.414(6)	C(52)-C(57)	1.524(7)	C(68A)-H(68C)	0.9622
C(13)-H(13B)	0.9600	C(33)-C(34)	1.392(6)	C(53)-C(54)	1.370(7)	C(69A)-H(69A)	0.9604

Partie expérimentale

C(69A)-H(69B)	0.9604	O(2)-C(1)-C(6)	124.6(4)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(69A)-H(69C)	0.9622	O(2)-C(1)-C(2)	114.5(4)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	122.7(5)
C(70A)-H(70A)	0.9607	C(6)-C(1)-C(2)	120.7(4)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	118.6
C(70A)-H(70B)	0.9623	C(3)-C(2)-N(1)	127.2(4)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	118.6
C(70A)-H(70C)	0.9603	C(3)-C(2)-C(1)	120.3(4)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	117.2(5)
C(68B)-H(68D)	0.9599	N(1)-C(2)-C(1)	111.8(4)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	119.3(4)
C(68B)-H(68E)	0.9624	C(2)-C(3)-C(4)	120.1(4)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	123.5(4)
C(68B)-H(68F)	0.9592	C(2)-C(3)-H(3)	120.0	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	108.8(5)
C(69B)-H(69D)	0.9597	C(4)-C(3)-H(3)	120.0	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(21)	111.9(5)
C(69B)-H(69E)	0.9618	C(3)-C(4)-C(5)	118.5(4)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(26)-C(21)	113.0(4)
C(69B)-H(69F)	0.9625	C(3)-C(4)-C(7)	120.2(4)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	107.6
C(70B)-H(70D)	0.9618	C(5)-C(4)-C(7)	121.3(4)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	107.6
C(70B)-H(70E)	0.9594	C(4)-C(5)-C(6)	123.0(4)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	107.6
C(70B)-H(70F)	0.9624	C(4)-C(5)-H(5)	118.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
O(1)-U-O(2)	92.15(12)	C(6)-C(5)-H(5)	118.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
O(1)-U-O(3)	91.85(12)	C(1)-C(6)-C(5)	117.1(4)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(2)-U-O(3)	175.86(10)	C(1)-C(6)-C(11)	121.7(4)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
O(1)-U-N(1)	138.96(14)	C(5)-C(6)-C(11)	121.1(4)	N(1)-C(15)-C(16)	119.6(4)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
O(2)-U-N(1)	66.92(11)	C(10)-C(7)-C(8)	108.7(4)	N(1)-C(15)-C(18)	121.9(4)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
O(3)-U-N(1)	109.22(11)	C(10)-C(7)-C(9)	110.0(4)	C(16)-C(15)-C(18)	118.5(4)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
O(1)-U-N(3)	138.12(13)	C(8)-C(7)-C(9)	106.9(5)	C(15)-C(16)-C(17)	124.6(4)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5
O(2)-U-N(3)	111.15(11)	C(10)-C(7)-C(4)	109.9(4)	C(15)-C(16)-H(16)	117.7	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
O(3)-U-N(3)	66.25(11)	C(8)-C(7)-C(4)	112.5(4)	C(17)-C(16)-H(16)	117.7	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5
N(1)-U-N(3)	82.91(12)	C(9)-C(7)-C(4)	108.8(4)	N(2)-C(17)-C(16)	120.4(4)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
O(1)-U-N(4)	79.73(12)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	122.8(4)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
O(2)-U-N(4)	81.65(10)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	116.7(4)	C(25)-C(29)-C(30)	112.4(4)
O(3)-U-N(4)	100.12(11)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-C(29)-C(31)	111.3(5)
N(1)-U-N(4)	127.62(11)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	109.3(4)
N(3)-U-N(4)	70.39(11)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	107.9
O(1)-U-N(2)	80.10(12)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	107.9
O(2)-U-N(2)	99.23(11)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	107.9
O(3)-U-N(2)	80.41(11)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
N(1)-U-N(2)	69.77(11)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
N(3)-U-N(2)	126.58(11)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
N(4)-U-N(2)	159.82(11)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(1)-O(2)-U	124.9(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(32)-O(3)-U	125.1(2)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(15)-N(1)-C(2)	126.4(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
C(15)-N(1)-U	112.1(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(25)-C(20)-C(21)	121.4(4)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
C(2)-N(1)-U	121.3(2)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	121.3(4)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(17)-N(2)-C(20)	120.3(4)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(2)	117.2(4)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
C(17)-N(2)-U	114.8(3)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	118.9(4)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
C(20)-N(2)-U	124.3(2)	C(12)-C(11)-C(13)	107.4(4)	C(22)-C(21)-C(26)	119.8(5)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(46)-N(3)-C(33)	127.2(4)	C(12)-C(11)-C(14)	107.8(4)	C(20)-C(21)-C(26)	121.3(4)	O(3)-C(32)-C(33)	115.8(4)
C(46)-N(3)-U	110.9(3)	C(13)-C(11)-C(14)	110.1(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(6)	O(3)-C(32)-C(37)	124.6(4)
C(33)-N(3)-U	121.2(3)	C(12)-C(11)-C(6)	112.6(4)	C(23)-C(22)-H(22)	120.0	C(33)-C(32)-C(37)	119.5(4)
C(48)-N(4)-C(51)	121.3(3)	C(13)-C(11)-C(6)	110.6(3)	C(21)-C(23)-H(22)	120.0	C(34)-C(33)-N(3)	127.5(4)
C(48)-N(4)-U	113.0(3)	C(14)-C(11)-C(6)	108.3(4)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(5)	C(34)-C(33)-C(32)	121.0(4)
C(51)-N(4)-U	124.6(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.1	N(3)-C(33)-C(32)	110.7(4)

Partie expérimentale

C(33)-C(34)-C(35)	120.6(4)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	123.2(4)	C(64)-C(65)-H(65A)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	119.7	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(52)-C(57)-C(59)	114.3(4)	C(64)-C(65)-H(65B)	109.5
C(35)-C(34)-H(34)	119.7	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-C(58)	111.2(4)	H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5
C(34)-C(35)-C(36)	117.0(4)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(59)-C(57)-C(58)	109.4(4)	C(64)-C(65)-H(65C)	109.5
C(34)-C(35)-C(38)	123.3(4)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	107.2	H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5
C(36)-C(35)-C(38)	119.6(4)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	107.2	H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5
C(37)-C(36)-C(35)	124.5(4)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	107.2	C(64)-C(66)-H(66A)	109.5
C(37)-C(36)-H(36)	117.7	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5	C(64)-C(66)-H(66B)	109.5
C(35)-C(36)-H(36)	117.7	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5
C(36)-C(37)-C(32)	117.3(4)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	C(64)-C(66)-H(66C)	109.5
C(36)-C(37)-C(42)	122.0(4)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5
C(32)-C(37)-C(42)	120.7(4)	N(3)-C(46)-C(47)	118.9(4)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5
C(41)-C(38)-C(40)	106.7(5)	N(3)-C(46)-C(49)	122.7(4)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	C(69B)-C(67)-C(63)	120.0(8)
C(41)-C(38)-C(39)	108.0(5)	C(47)-C(46)-C(49)	118.4(4)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5	C(68A)-C(67)-C(63)	115.5(7)
C(40)-C(38)-C(39)	109.3(5)	C(46)-C(47)-C(48)	125.2(4)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5	C(68A)-C(67)-C(70A)	113.0(7)
C(41)-C(38)-C(35)	111.6(4)	C(46)-C(47)-H(47)	117.4	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	C(63)-C(67)-C(70A)	110.4(7)
C(40)-C(38)-C(35)	112.4(4)	C(48)-C(47)-H(47)	117.4	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5	C(69B)-C(67)-C(68B)	114.1(7)
C(39)-C(38)-C(35)	108.5(4)	N(4)-C(48)-C(47)	121.0(4)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	C(63)-C(67)-C(68B)	107.4(7)
C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	N(4)-C(48)-C(50)	122.9(4)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	C(68A)-C(67)-C(69A)	108.6(7)
C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	115.9(4)	C(56)-C(60)-C(61)	110.0(4)	C(63)-C(67)-C(69A)	104.2(6)
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(56)-C(60)-C(62)	112.3(4)	C(70A)-C(67)-C(69A)	104.1(7)
C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(61)-C(60)-C(62)	109.6(4)	C(69B)-C(67)-C(70B)	109.0(7)
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	108.3	C(63)-C(67)-C(70B)	101.5(6)
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	108.3	C(68B)-C(67)-C(70B)	102.8(7)
C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	108.3	C(67)-C(68A)-H(68A)	108.6
C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5	C(67)-C(68A)-H(68B)	109.6
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5	H(68A)-C(68A)-H(68B)	109.6
C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(67)-C(68A)-H(68C)	110.2
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5	H(68A)-C(68A)-H(68C)	109.5
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(68B)-C(68A)-H(68C)	109.4
C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	C(67)-C(69A)-H(69A)	110.5
C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5	C(67)-C(69A)-H(69B)	109.9
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(56)-C(51)-C(52)	121.1(4)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5	H(69A)-C(69A)-H(69B)	109.5
C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	C(56)-C(51)-N(4)	122.1(4)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	C(67)-C(69A)-H(69C)	108.0
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(52)-C(51)-N(4)	116.8(4)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	H(69A)-C(69A)-H(69C)	109.4
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	118.6(5)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	H(69B)-C(69A)-H(69C)	109.6
C(43)-C(42)-C(45)	108.4(4)	C(53)-C(52)-C(57)	120.8(4)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(67)-C(70A)-H(70A)	106.4
C(43)-C(42)-C(44)	108.4(4)	C(51)-C(52)-C(57)	120.6(4)	C(64)-C(63)-C(67)	138.9(10)	C(67)-C(70A)-H(70B)	111.3
C(45)-C(42)-C(44)	109.9(4)	C(54)-C(53)-C(52)	121.0(5)	C(64)-C(63)-H(63A)	102.4	H(70A)-C(70A)-H(70B)	109.5
C(43)-C(42)-C(37)	111.1(4)	C(54)-C(53)-H(53)	119.5	C(67)-C(63)-H(63A)	102.4	C(67)-C(70A)-H(70C)	110.7
C(45)-C(42)-C(37)	108.9(4)	C(52)-C(53)-H(53)	119.5	C(64)-C(63)-H(63B)	102.4	H(70A)-C(70A)-H(70C)	109.3
C(44)-C(42)-C(37)	110.2(3)	C(53)-C(54)-C(55)	120.5(5)	C(67)-C(63)-H(63B)	102.4	H(70B)-C(70A)-H(70C)	109.6
C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.7	H(63A)-C(63)-H(63B)	104.9	C(67)-C(68B)-H(68D)	106.4
C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.7	C(63)-C(64)-C(66)	106.8(11)	C(67)-C(68B)-H(68E)	107.7
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(56)-C(55)-C(54)	120.6(5)	C(63)-C(64)-C(65)	112.5(11)	H(68D)-C(68B)-H(68E)	109.5
C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.7	C(66)-C(64)-C(65)	126.4(13)	C(67)-C(68B)-H(68F)	114.3
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.7	C(63)-C(64)-H(64)	102.7	H(68D)-C(68B)-H(68F)	109.4
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	118.3(5)	C(66)-C(64)-H(64)	102.7	H(68E)-C(68B)-H(68F)	109.5
C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	118.5(4)	C(65)-C(64)-H(64)	102.7	C(67)-C(69B)-H(69D)	104.0

C(67)-C(69B)-H(69E)	107.6	H(69D)-C(69B)-H(69F)	109.5	C(67)-C(70B)-H(70E)	114.2	H(70D)-C(70B)-H(70F)	109.6
H(69D)-C(69B)-H(69E)	109.5	H(69E)-C(69B)-H(69F)	109.6	H(70D)-C(70B)-H(70E)	109.4	H(70E)-C(70B)-H(70F)	109.5
C(67)-C(69B)-H(69F)	116.4	C(67)-C(70B)-H(70D)	109.6	C(67)-C(70B)-H(70F)	104.4		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 17. Distances [Å] et angles [deg] pour **12** (*chapitre 4*).

U-O(1)	1.8324(19)	N(1)-C(2)	1.411(4)	C(15)-C(18)	1.511(4)	C(34)-C(35)	1.392(4)
U-O(2)	2.1629(19)	N(2)-C(17)	1.317(4)	C(16)-C(17)	1.420(4)	C(34)-H(34)	0.9300
U-O(3)	2.2795(19)	N(2)-C(20)	1.435(4)	C(16)-H(16)	0.9300	C(35)-C(36)	1.394(4)
U-N(3)	2.469(2)	N(3)-C(46)	1.325(3)	C(17)-C(19)	1.515(4)	C(35)-C(38)	1.537(4)
U-N(1)	2.475(2)	N(3)-C(33)	1.426(3)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(36)-C(37)	1.397(4)
U-N(2)	2.568(2)	N(4)-C(48)	1.329(3)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(36)-H(36)	0.9300
U-N(4)	2.598(2)	N(4)-C(51)	1.444(3)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(37)-C(42)	1.527(4)
K-O(10)	2.804(3)	C(1)-C(6)	1.399(4)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(38)-C(41)	1.534(4)
K-O(5)	2.829(2)	C(1)-C(2)	1.410(4)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(38)-C(40)	1.536(4)
K-O(4)	2.830(2)	C(2)-C(3)	1.399(4)	C(19)-H(19C)	0.9600	C(38)-C(39)	1.539(4)
K-O(6)	2.861(2)	C(3)-C(4)	1.394(4)	C(20)-C(21)	1.403(4)	C(39)-H(39A)	0.9600
K-O(8)	2.877(2)	C(3)-H(3)	0.9300	C(20)-C(25)	1.412(4)	C(39)-H(39B)	0.9600
K-O(9)	2.881(2)	C(4)-C(5)	1.394(4)	C(21)-C(22)	1.389(4)	C(39)-H(39C)	0.9600
K-O(7)	2.895(2)	C(4)-C(7)	1.536(4)	C(21)-C(26)	1.528(4)	C(40)-H(40A)	0.9600
K-O(11)	2.929(3)	C(5)-C(6)	1.400(4)	C(22)-C(23)	1.386(5)	C(40)-H(40B)	0.9600
O(2)-C(1)	1.349(3)	C(5)-H(5)	0.9300	C(22)-H(22)	0.9300	C(40)-H(40C)	0.9600
O(3)-C(32)	1.353(3)	C(6)-C(11)	1.529(4)	C(23)-C(24)	1.375(5)	C(41)-H(41A)	0.9600
O(4)-C(63)	1.422(4)	C(7)-C(9)	1.523(5)	C(23)-H(23)	0.9300	C(41)-H(41B)	0.9600
O(4)-C(74)	1.433(4)	C(7)-C(8)	1.524(4)	C(24)-C(25)	1.390(4)	C(41)-H(41C)	0.9600
O(5)-C(65)	1.417(4)	C(7)-C(10)	1.535(5)	C(24)-H(24)	0.9300	C(42)-C(45)	1.533(5)
O(5)-C(64)	1.423(4)	C(8)-H(8A)	0.9600	C(25)-C(29)	1.519(5)	C(42)-C(43)	1.539(5)
O(6)-C(66)	1.420(4)	C(8)-H(8B)	0.9600	C(26)-C(28)	1.495(5)	C(42)-C(44)	1.543(5)
O(6)-C(67)	1.425(4)	C(8)-H(8C)	0.9600	C(26)-C(27)	1.506(6)	C(43)-H(43A)	0.9600
O(7)-C(68)	1.415(4)	C(9)-H(9A)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9600
O(7)-C(69)	1.419(4)	C(9)-H(9B)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(43)-H(43C)	0.9600
O(8)-C(71)	1.427(4)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(44)-H(44A)	0.9600
O(8)-C(70)	1.430(4)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9600
O(9)-C(72)	1.420(4)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600	C(44)-H(44C)	0.9600
O(9)-C(73)	1.424(4)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(28)-H(28B)	0.9600	C(45)-H(45A)	0.9600
O(10)-C(75)	1.379(7)	C(11)-C(14)	1.526(4)	C(28)-H(28C)	0.9600	C(45)-H(45B)	0.9600
O(10)-C(86)	1.459(6)	C(11)-C(12)	1.539(4)	C(29)-C(31)	1.525(5)	C(45)-H(45C)	0.9600
O(11)-C(77)	1.390(6)	C(11)-C(13)	1.542(4)	C(29)-C(30)	1.554(5)	C(46)-C(47)	1.392(4)
O(11)-C(76)	1.409(7)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(29)-H(29)	0.9800	C(46)-C(49)	1.520(4)
O(12)-C(78)	1.267(7)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(47)-C(48)	1.406(4)
O(12)-C(79)	1.295(7)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(30)-H(30B)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300
O(13)-C(80)	1.372(7)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600	C(48)-C(50)	1.524(4)
O(13)-C(81)	1.380(6)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
O(14)-C(82)	1.356(6)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(49)-H(49B)	0.9600
O(14)-C(83)	1.477(6)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600
O(15)-C(85)	1.352(5)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(32)-C(37)	1.409(4)	C(50)-H(50A)	0.9600
O(15)-C(84)	1.441(6)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(32)-C(33)	1.410(4)	C(50)-H(50B)	0.9600
N(1)-C(15)	1.349(4)	C(15)-C(16)	1.377(4)	C(33)-C(34)	1.386(4)	C(50)-H(50C)	0.9600

Partie expérimentale

C(51)-C(52)	1.412(4)	C(71)-C(72)	1.490(5)	N(3)-U-N(1)	136.64(7)	C(66)-O(6)-K	109.57(19)
C(51)-C(56)	1.413(4)	C(71)-H(71A)	0.9700	O(1)-U-N(2)	83.06(8)	C(67)-O(6)-K	116.76(18)
C(52)-C(53)	1.391(4)	C(71)-H(71B)	0.9700	O(2)-U-N(2)	108.44(7)	C(68)-O(7)-C(69)	111.4(3)
C(52)-C(57)	1.521(4)	C(72)-H(72A)	0.9700	O(3)-U-N(2)	83.46(7)	C(68)-O(7)-K	118.07(17)
C(53)-C(54)	1.380(4)	C(72)-H(72B)	0.9700	N(3)-U-N(2)	149.44(7)	C(69)-O(7)-K	115.8(2)
C(53)-H(53)	0.9300	C(73)-C(74)	1.487(5)	N(1)-U-N(2)	67.16(7)	C(71)-O(8)-C(70)	112.5(3)
C(54)-C(55)	1.388(4)	C(73)-H(73A)	0.9700	O(1)-U-N(4)	80.69(8)	C(71)-O(8)-K	108.6(2)
C(54)-H(54)	0.9300	C(73)-H(73B)	0.9700	O(2)-U-N(4)	94.45(7)	C(70)-O(8)-K	111.6(2)
C(55)-C(56)	1.396(4)	C(74)-H(74A)	0.9700	O(3)-U-N(4)	140.33(7)	C(72)-O(9)-C(73)	112.8(3)
C(55)-H(55)	0.9300	C(74)-H(74B)	0.9700	N(3)-U-N(4)	73.34(7)	C(72)-O(9)-K	117.97(19)
C(56)-C(60)	1.527(4)	C(75)-C(76)	1.446(8)	N(1)-U-N(4)	88.93(7)	C(73)-O(9)-K	115.97(19)
C(57)-C(58)	1.520(4)	C(75)-H(75A)	0.9700	N(2)-U-N(4)	134.12(7)	C(75)-O(10)-C(86)	120.7(4)
C(57)-C(59)	1.532(4)	C(75)-H(75B)	0.9700	O(10)-K-O(5)	80.84(9)	C(75)-O(10)-K	105.4(3)
C(57)-H(57)	0.9800	C(76)-H(76A)	0.9700	O(10)-K-O(4)	77.25(8)	C(86)-O(10)-K	119.1(3)
C(58)-H(58A)	0.9600	C(76)-H(76B)	0.9700	O(5)-K-O(4)	60.52(7)	C(77)-O(11)-C(76)	108.3(5)
C(58)-H(58B)	0.9600	C(77)-C(78)	1.451(6)	O(10)-K-O(6)	118.63(9)	C(77)-O(11)-K	133.5(4)
C(58)-H(58C)	0.9600	C(77)-H(77A)	0.9700	O(5)-K-O(6)	58.51(6)	C(76)-O(11)-K	115.2(3)
C(59)-H(59A)	0.9600	C(77)-H(77B)	0.9700	O(4)-K-O(6)	111.71(7)	C(78)-O(12)-C(79)	122.9(6)
C(59)-H(59B)	0.9600	C(78)-H(78A)	0.9700	O(10)-K-O(8)	120.55(9)	C(80)-O(13)-C(81)	115.6(5)
C(59)-H(59C)	0.9600	C(78)-H(78B)	0.9700	O(5)-K-O(8)	155.23(7)	C(82)-O(14)-C(83)	114.2(5)
C(60)-C(61)	1.518(4)	C(79)-C(80)	1.445(6)	O(4)-K-O(8)	109.20(7)	C(85)-O(15)-C(84)	113.0(4)
C(60)-C(62)	1.554(5)	C(79)-H(79A)	0.9700	O(6)-K-O(8)	113.01(7)	C(15)-N(1)-C(2)	125.4(2)
C(60)-H(60)	0.9800	C(79)-H(79B)	0.9700	O(10)-K-O(9)	80.99(9)	C(15)-N(1)-U	115.91(19)
C(61)-H(61A)	0.9600	C(80)-H(80A)	0.9700	O(5)-K-O(9)	119.43(7)	C(2)-N(1)-U	117.31(17)
C(61)-H(61B)	0.9600	C(80)-H(80B)	0.9700	O(4)-K-O(9)	59.22(6)	C(17)-N(2)-C(20)	117.6(2)
C(61)-H(61C)	0.9600	C(81)-C(82)	1.443(8)	O(6)-K-O(9)	157.49(7)	C(17)-N(2)-U	115.12(18)
C(62)-H(62A)	0.9600	C(81)-H(81A)	0.9700	O(8)-K-O(9)	58.29(7)	C(20)-N(2)-U	126.61(17)
C(62)-H(62B)	0.9600	C(81)-H(81B)	0.9700	O(10)-K-O(7)	136.95(8)	C(46)-N(3)-C(33)	119.5(2)
C(62)-H(62C)	0.9600	C(82)-H(82A)	0.9700	O(5)-K-O(7)	115.43(7)	C(46)-N(3)-U	126.55(18)
C(63)-C(64)	1.486(5)	C(82)-H(82B)	0.9700	O(4)-K-O(7)	145.80(7)	C(33)-N(3)-U	110.98(16)
C(63)-H(63A)	0.9700	C(83)-C(84)	1.490(7)	O(6)-K-O(7)	57.21(6)	C(48)-N(4)-C(51)	115.2(2)
C(63)-H(63B)	0.9700	C(83)-H(83A)	0.9700	O(8)-K-O(7)	58.90(7)	C(48)-N(4)-U	124.13(17)
C(64)-H(64A)	0.9700	C(83)-H(83B)	0.9700	O(9)-K-O(7)	117.07(7)	C(51)-N(4)-U	119.37(16)
C(64)-H(64B)	0.9700	C(84)-H(84A)	0.9700	O(10)-K-O(11)	57.90(10)	O(2)-C(1)-C(6)	123.2(2)
C(65)-C(66)	1.488(5)	C(84)-H(84B)	0.9700	O(5)-K-O(11)	127.33(8)	O(2)-C(1)-C(2)	115.3(2)
C(65)-H(65A)	0.9700	C(85)-C(86)	1.479(6)	O(4)-K-O(11)	128.06(9)	C(6)-C(1)-C(2)	121.5(3)
C(65)-H(65B)	0.9700	C(85)-H(85A)	0.9700	O(6)-K-O(11)	112.09(9)	C(3)-C(2)-C(1)	119.3(3)
C(66)-H(66A)	0.9700	C(85)-H(85B)	0.9700	O(8)-K-O(11)	77.23(8)	C(3)-C(2)-N(1)	128.5(3)
C(66)-H(66B)	0.9700	C(86)-H(86A)	0.9700	O(9)-K-O(11)	87.18(9)	C(1)-C(2)-N(1)	111.9(2)
C(67)-C(68)	1.481(5)	C(86)-H(86B)	0.9700	O(7)-K-O(11)	82.98(9)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(3)
C(67)-H(67A)	0.9700	O(1)-U-O(2)	167.22(8)	C(1)-O(2)-U	130.01(17)	C(4)-C(3)-H(3)	119.8
C(67)-H(67B)	0.9700	O(1)-U-O(3)	94.81(8)	C(32)-O(3)-U	119.92(15)	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(68)-H(68A)	0.9700	O(2)-U-O(3)	81.35(7)	C(63)-O(4)-C(74)	110.7(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.6(3)
C(68)-H(68B)	0.9700	O(1)-U-N(3)	90.52(8)	C(63)-O(4)-K	112.04(19)	C(5)-C(4)-C(7)	121.6(3)
C(69)-C(70)	1.481(6)	O(2)-U-N(3)	76.75(7)	C(74)-O(4)-K	113.44(18)	C(3)-C(4)-C(7)	119.7(3)
C(69)-H(69A)	0.9700	O(3)-U-N(3)	67.28(7)	C(65)-O(5)-C(64)	111.9(2)	C(4)-C(5)-C(6)	123.1(3)
C(69)-H(69B)	0.9700	O(1)-U-N(1)	125.98(8)	C(65)-O(5)-K	118.71(18)	C(4)-C(5)-H(5)	118.4
C(70)-H(70A)	0.9700	O(2)-U-N(1)	65.31(7)	C(64)-O(5)-K	115.20(19)	C(6)-C(5)-H(5)	118.4
C(70)-H(70B)	0.9700	O(3)-U-N(1)	123.32(8)	C(66)-O(6)-C(67)	114.4(3)	C(1)-C(6)-C(5)	116.9(3)

Partie expérimentale

C(1)-C(6)-C(11)	120.5(2)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(40)-C(38)-C(39)	108.2(3)
C(5)-C(6)-C(11)	122.6(3)	N(1)-C(15)-C(16)	119.8(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(35)-C(38)-C(39)	110.3(2)
C(9)-C(7)-C(8)	109.2(3)	N(1)-C(15)-C(18)	123.0(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5
C(9)-C(7)-C(10)	108.2(3)	C(16)-C(15)-C(18)	117.2(3)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5
C(8)-C(7)-C(10)	107.2(3)	C(15)-C(16)-C(17)	126.0(3)	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(9)-C(7)-C(4)	111.2(3)	C(15)-C(16)-H(16)	117.0	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5
C(8)-C(7)-C(4)	108.6(2)	C(17)-C(16)-H(16)	117.0	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(10)-C(7)-C(4)	112.3(3)	N(2)-C(17)-C(16)	123.1(3)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	121.3(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	115.5(3)	C(25)-C(29)-C(31)	112.4(3)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-C(29)-C(30)	110.9(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(31)-C(29)-C(30)	109.9(3)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(29)-H(29)	107.8	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	107.8	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	107.8	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5
C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(37)-C(42)-C(45)	109.9(3)
C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(37)-C(42)-C(43)	112.2(3)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	121.0(3)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(45)-C(42)-C(43)	108.3(3)
C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	C(21)-C(20)-N(2)	117.1(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(37)-C(42)-C(44)	108.5(3)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(25)-C(20)-N(2)	121.9(3)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(45)-C(42)-C(44)	109.4(3)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	118.9(3)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(43)-C(42)-C(44)	108.6(3)
C(14)-C(11)-C(6)	112.1(2)	C(22)-C(21)-C(26)	119.7(3)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
C(14)-C(11)-C(12)	108.3(3)	C(20)-C(21)-C(26)	121.3(3)	O(3)-C(32)-C(37)	124.1(2)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5
C(6)-C(11)-C(12)	110.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)	O(3)-C(32)-C(33)	116.8(2)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(14)-C(11)-C(13)	107.4(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(37)-C(32)-C(33)	119.0(3)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5
C(6)-C(11)-C(13)	109.3(2)	C(21)-C(22)-H(22)	119.7	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(12)-C(11)-C(13)	109.6(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)	C(34)-C(33)-N(3)	123.7(2)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(32)-C(33)-N(3)	115.4(2)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.0	C(33)-C(34)-C(35)	121.4(3)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	121.9(3)	C(33)-C(34)-H(34)	119.3	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.1	C(35)-C(34)-H(34)	119.3	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.1	C(34)-C(35)-C(36)	116.5(3)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	117.7(3)	C(34)-C(35)-C(38)	123.3(2)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(24)-C(25)-C(29)	120.6(3)	C(36)-C(35)-C(38)	120.2(3)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(25)-C(29)	121.6(3)	C(35)-C(36)-C(37)	124.4(3)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(28)-C(26)-C(27)	110.5(4)	C(35)-C(36)-H(36)	117.8	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-C(21)	113.3(3)	C(37)-C(36)-H(36)	117.8	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(26)-C(21)	112.8(3)	C(36)-C(37)-C(32)	117.4(3)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(26)-H(26)	106.6	C(36)-C(37)-C(42)	121.3(3)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	106.6	C(32)-C(37)-C(42)	121.3(3)	N(3)-C(46)-C(47)	123.9(3)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-C(26)-H(26)	106.6	C(41)-C(38)-C(40)	108.3(3)	N(3)-C(46)-C(49)	121.6(3)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(41)-C(38)-C(35)	110.1(2)	C(47)-C(46)-C(49)	114.5(3)
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(46)-C(38)-C(35)	111.8(2)	C(46)-C(47)-C(48)	130.6(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(41)-C(38)-C(39)	108.0(3)	C(46)-C(47)-H(47)	114.7

Partie expérimentale

C(48)-C(47)-H(47)	114.7	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5	C(68)-C(67)-H(67B)	110.1	H(75A)-C(75)-H(75B)	107.3
N(4)-C(48)-C(47)	125.6(3)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	H(67A)-C(67)-H(67B)	108.4	O(11)-C(76)-C(75)	111.2(4)
N(4)-C(48)-C(50)	121.1(2)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5	O(7)-C(68)-C(67)	108.5(3)	O(11)-C(76)-H(76A)	109.4
C(47)-C(48)-C(50)	113.3(2)	C(61)-C(60)-C(56)	113.5(3)	O(7)-C(68)-H(68A)	110.0	C(75)-C(76)-H(76A)	109.4
C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(61)-C(60)-C(62)	109.8(3)	C(67)-C(68)-H(68A)	110.0	O(11)-C(76)-H(76B)	109.4
C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-C(62)	111.3(2)	O(7)-C(68)-H(68B)	110.0	C(75)-C(76)-H(76B)	109.4
H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	107.3	C(67)-C(68)-H(68B)	110.0	H(76A)-C(76)-H(76B)	108.0
C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	107.3	H(68A)-C(68)-H(68B)	108.4	O(11)-C(77)-C(78)	115.4(6)
H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	107.3	O(7)-C(69)-C(70)	109.1(3)	O(11)-C(77)-H(77A)	108.4
H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5	O(7)-C(69)-H(69A)	109.9	C(78)-C(77)-H(77A)	108.4
C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5	C(70)-C(69)-H(69A)	109.9	O(11)-C(77)-H(77B)	108.4
C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	O(7)-C(69)-H(69B)	109.9	C(78)-C(77)-H(77B)	108.4
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5	C(70)-C(69)-H(69B)	109.9	H(77A)-C(77)-H(77B)	107.5
C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(69A)-C(69)-H(69B)	108.3	O(12)-C(78)-C(77)	125.6(6)
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	O(8)-C(70)-C(69)	108.8(3)	O(12)-C(78)-H(78A)	105.9
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5	O(8)-C(70)-H(70A)	109.9	C(77)-C(78)-H(78A)	105.9
C(52)-C(51)-C(56)	120.7(2)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5	C(69)-C(70)-H(70A)	109.9	O(12)-C(78)-H(78B)	105.9
C(52)-C(51)-N(4)	118.3(3)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	O(8)-C(70)-H(70B)	109.9	C(77)-C(78)-H(78B)	105.9
C(56)-C(51)-N(4)	120.9(2)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	C(69)-C(70)-H(70B)	109.9	H(78A)-C(78)-H(78B)	106.2
C(53)-C(52)-C(51)	118.7(3)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	H(70A)-C(70)-H(70B)	108.3	O(12)-C(79)-C(80)	117.8(6)
C(53)-C(52)-C(57)	120.8(3)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	O(8)-C(71)-C(72)	108.0(3)	O(12)-C(79)-H(79A)	107.9
C(51)-C(52)-C(57)	120.3(2)	O(4)-C(63)-C(64)	109.9(3)	O(8)-C(71)-H(71A)	110.1	C(80)-C(79)-H(79A)	107.9
C(54)-C(53)-C(52)	121.4(3)	O(4)-C(63)-H(63A)	109.7	C(72)-C(71)-H(71A)	110.1	O(12)-C(79)-H(79B)	107.9
C(54)-C(53)-H(53)	119.3	C(64)-C(63)-H(63A)	109.7	O(8)-C(71)-H(71B)	110.1	C(80)-C(79)-H(79B)	107.9
C(52)-C(53)-H(53)	119.3	O(4)-C(63)-H(63B)	109.7	C(72)-C(71)-H(71B)	110.1	H(79A)-C(79)-H(79B)	107.2
C(53)-C(54)-C(55)	119.5(3)	C(64)-C(63)-H(63B)	109.7	H(71A)-C(71)-H(71B)	108.4	O(13)-C(80)-C(79)	116.5(5)
C(53)-C(54)-H(54)	120.3	H(63A)-C(63)-H(63B)	108.2	O(9)-C(72)-C(71)	109.9(3)	O(13)-C(80)-H(80A)	108.2
C(55)-C(54)-H(54)	120.3	O(5)-C(64)-C(63)	110.1(3)	O(9)-C(72)-H(72A)	109.7	C(79)-C(80)-H(80A)	108.2
C(54)-C(55)-C(56)	121.7(3)	O(5)-C(64)-H(64A)	109.6	C(71)-C(72)-H(72A)	109.7	O(13)-C(80)-H(80B)	108.2
C(54)-C(55)-H(55)	119.1	C(63)-C(64)-H(64A)	109.6	O(9)-C(72)-H(72B)	109.7	C(79)-C(80)-H(80B)	108.2
C(56)-C(55)-H(55)	119.1	O(5)-C(64)-H(64B)	109.6	C(71)-C(72)-H(72B)	109.7	H(80A)-C(80)-H(80B)	107.3
C(55)-C(56)-C(51)	117.9(3)	C(63)-C(64)-H(64B)	109.6	H(72A)-C(72)-H(72B)	108.2	O(13)-C(81)-C(82)	113.2(5)
C(55)-C(56)-C(60)	119.0(3)	H(64A)-C(64)-H(64B)	108.2	O(9)-C(73)-C(74)	109.6(3)	O(13)-C(81)-H(81A)	108.9
C(51)-C(56)-C(60)	122.9(2)	O(5)-C(65)-C(66)	109.7(3)	O(9)-C(73)-H(73A)	109.7	C(82)-C(81)-H(81A)	108.9
C(58)-C(57)-C(52)	113.8(3)	O(5)-C(65)-H(65A)	109.7	C(74)-C(73)-H(73A)	109.7	O(13)-C(81)-H(81B)	108.9
C(58)-C(57)-C(59)	109.5(2)	C(66)-C(65)-H(65A)	109.7	O(9)-C(73)-H(73B)	109.7	C(82)-C(81)-H(81B)	108.9
C(52)-C(57)-C(59)	110.7(3)	O(5)-C(65)-H(65B)	109.7	C(74)-C(73)-H(73B)	109.7	H(81A)-C(81)-H(81B)	107.7
C(58)-C(57)-H(57)	107.5	C(66)-C(65)-H(65B)	109.7	H(73A)-C(73)-H(73B)	108.2	O(14)-C(82)-C(81)	112.3(5)
C(52)-C(57)-H(57)	107.5	H(65A)-C(65)-H(65B)	108.2	O(4)-C(74)-C(73)	108.7(3)	O(14)-C(82)-H(82A)	109.1
C(59)-C(57)-H(57)	107.5	O(6)-C(66)-C(65)	107.4(3)	O(4)-C(74)-H(74A)	110.0	C(81)-C(82)-H(82A)	109.1
C(57)-C(58)-H(58A)	109.5	O(6)-C(66)-H(66A)	110.2	C(73)-C(74)-H(74A)	110.0	O(14)-C(82)-H(82B)	109.1
C(57)-C(58)-H(58B)	109.5	C(65)-C(66)-H(66A)	110.2	O(4)-C(74)-H(74B)	110.0	C(81)-C(82)-H(82B)	109.1
H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	O(6)-C(66)-H(66B)	110.2	C(73)-C(74)-H(74B)	110.0	H(82A)-C(82)-H(82B)	107.9
C(57)-C(58)-H(58C)	109.5	C(65)-C(66)-H(66B)	110.2	H(74A)-C(74)-H(74B)	108.3	O(14)-C(83)-C(84)	104.8(4)
H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66B)	108.5	O(10)-C(75)-C(76)	116.6(5)	O(14)-C(83)-H(83A)	110.8
H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	O(6)-C(67)-C(68)	108.1(3)	O(10)-C(75)-H(75A)	108.2	C(84)-C(83)-H(83A)	110.8
C(57)-C(59)-H(59A)	109.5	O(6)-C(67)-H(67A)	110.1	C(76)-C(75)-H(75A)	108.2	O(14)-C(83)-H(83B)	110.8
C(57)-C(59)-H(59B)	109.5	C(68)-C(67)-H(67A)	110.1	O(10)-C(75)-H(75B)	108.2	C(84)-C(83)-H(83B)	110.8
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	O(6)-C(67)-H(67B)	110.1	C(76)-C(75)-H(75B)	108.2	H(83A)-C(83)-H(83B)	108.9

Partie expérimentale

O(15)-C(84)-C(83)	113.8(4)	H(84A)-C(84)-H(84B)	107.7	C(86)-C(85)-H(85B)	108.7	O(10)-C(86)-H(86B)	108.4
O(15)-C(84)-H(84A)	108.8	O(15)-C(85)-C(86)	114.1(4)	H(85A)-C(85)-H(85B)	107.6	C(85)-C(86)-H(86B)	108.4
C(83)-C(84)-H(84A)	108.8	O(15)-C(85)-H(85A)	108.7	O(10)-C(86)-C(85)	115.3(4)	H(86A)-C(86)-H(86B)	107.5
O(15)-C(84)-H(84B)	108.8	C(86)-C(85)-H(85A)	108.7	O(10)-C(86)-H(86A)	108.4		
C(83)-C(84)-H(84B)	108.8	O(15)-C(85)-H(85B)	108.7	C(85)-C(86)-H(86A)	108.4		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 18. Distances [Å] et angles [deg] pour **13** (*chapitre 4*).

U-O(1)	1.9454(18)	N(3)-C(46)	1.373(3)	C(16)-C(17)	1.385(4)	C(33)-C(34)	1.381(3)
U-O(3)	2.2939(18)	N(3)-C(33)	1.425(3)	C(16)-H(16)	0.9300	C(34)-C(35)	1.393(4)
U-O(2)	2.3493(18)	N(4)-C(48)	1.288(3)	C(17)-C(19)	1.516(4)	C(34)-H(34)	0.9300
U-N(1)	2.465(2)	N(4)-C(51)	1.415(3)	C(18)-H(18A)	0.9600	C(35)-C(36)	1.390(3)
U-N(2)	2.470(2)	C(1)-C(6)	1.397(4)	C(18)-H(18B)	0.9600	C(35)-C(38)	1.532(3)
U-N(3)	2.5312(18)	C(1)-C(2)	1.421(3)	C(18)-H(18C)	0.9600	C(36)-C(37)	1.403(4)
K(1)-O(1)#1	2.538(4)	C(2)-C(3)	1.387(4)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(36)-H(36)	0.9300
K(1)-O(1)	2.637(4)	C(3)-C(4)	1.385(4)	C(19)-H(19B)	0.9600	C(37)-C(42)	1.534(4)
K(1)-C(12)	3.336(5)	C(3)-H(3)	0.9300	C(19)-H(19C)	0.9600	C(38)-C(39)	1.519(4)
K(1)-C(12)#1	3.515(5)	C(4)-C(5)	1.396(4)	C(20)-C(25)	1.405(4)	C(38)-C(40)	1.531(4)
K(2)-O(1)	2.585(2)	C(4)-C(7)	1.535(4)	C(20)-C(21)	1.433(4)	C(38)-C(41)	1.540(4)
K(2)-O(1)#1	2.585(2)	C(5)-C(6)	1.406(4)	C(21)-C(22)	1.392(5)	C(39)-H(39A)	0.9600
K(2)-C(25)#1	3.343(3)	C(5)-H(5)	0.9300	C(21)-C(26)	1.517(5)	C(39)-H(39B)	0.9600
K(2)-C(25)	3.343(3)	C(6)-C(11)	1.536(4)	C(22)-C(23)	1.381(5)	C(39)-H(39C)	0.9600
K(2)-C(24)	3.357(3)	C(7)-C(8)	1.502(5)	C(22)-H(22)	0.9300	C(40)-H(40A)	0.9600
K(2)-C(24)#1	3.357(3)	C(7)-C(10)	1.504(4)	C(23)-C(24)	1.383(4)	C(40)-H(40B)	0.9600
K(2)-C(20)#1	3.410(3)	C(7)-C(9)	1.535(5)	C(23)-H(23)	0.9300	C(40)-H(40C)	0.9600
K(2)-C(20)	3.410(3)	C(8)-H(8A)	0.9600	C(24)-C(25)	1.388(4)	C(41)-H(41A)	0.9600
K(2)-C(23)	3.424(3)	C(8)-H(8B)	0.9600	C(24)-H(24)	0.9300	C(41)-H(41B)	0.9600
K(2)-C(23)#1	3.424(3)	C(8)-H(8C)	0.9600	C(25)-C(29)	1.530(4)	C(41)-H(41C)	0.9600
K(2)-C(22)#1	3.453(3)	C(9)-H(9A)	0.9600	C(26)-C(28)	1.536(5)	C(42)-C(43)	1.525(4)
K(2)-C(22)	3.453(3)	C(9)-H(9B)	0.9600	C(26)-C(27)	1.539(4)	C(42)-C(44)	1.528(4)
K(3)-O(2)	2.7286(17)	C(9)-H(9C)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9800	C(42)-C(45)	1.535(4)
K(3)-O(3)	2.741(2)	C(10)-H(10A)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600	C(43)-H(43A)	0.9600
K(3)-N(3)	2.994(2)	C(10)-H(10B)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600	C(43)-H(43B)	0.9600
K(3)-C(32)	3.088(3)	C(10)-H(10C)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600	C(43)-H(43C)	0.9600
K(3)-C(46)	3.151(3)	C(11)-C(12)	1.529(4)	C(28)-H(28A)	0.9600	C(44)-H(44A)	0.9600
K(3)-C(33)	3.171(3)	C(11)-C(13)	1.537(4)	C(28)-H(28B)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9600
K(3)-C(47)	3.250(3)	C(11)-C(14)	1.538(4)	C(28)-H(28C)	0.9600	C(44)-H(44C)	0.9600
K(3)-C(64)	3.277(4)	C(12)-H(12A)	0.9605	C(29)-C(30)	1.528(4)	C(45)-H(45A)	0.9600
K(3)-C(65)	3.278(4)	C(12)-H(12B)	0.9604	C(29)-C(31)	1.533(4)	C(45)-H(45B)	0.9600
K(3)-C(63)	3.301(4)	C(12)-H(12C)	0.9606	C(29)-H(29)	0.9800	C(45)-H(45C)	0.9600
K(3)-C(66)	3.309(4)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600	C(46)-C(47)	1.386(3)
K(3)-C(68)	3.337(4)	C(13)-H(13B)	0.9606	C(30)-H(30B)	0.9600	C(46)-C(49)	1.498(4)
O(2)-C(1)	1.357(3)	C(13)-H(13C)	0.9606	C(30)-H(30C)	0.9600	C(47)-C(48)	1.444(4)
O(3)-C(32)	1.372(3)	C(14)-H(14A)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300
N(1)-C(15)	1.320(3)	C(14)-H(14B)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600	C(48)-C(50)	1.526(3)
N(1)-C(2)	1.425(3)	C(14)-H(14C)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
N(2)-C(17)	1.344(4)	C(15)-C(16)	1.408(4)	C(32)-C(37)	1.402(4)	C(49)-H(49B)	0.9600
N(2)-C(20)	1.414(4)	C(15)-C(18)	1.519(4)	C(32)-C(33)	1.415(3)	C(49)-H(49C)	0.9600

Partie expérimentale

C(50)-H(50A)	0.9600	C(71)-C(72)	1.373(7)	U-O(3)-K(3)	94.09(6)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(50)-H(50B)	0.9600	C(71)-H(71)	0.9300	C(15)-N(1)-C(2)	123.0(2)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5
C(50)-H(50C)	0.9600	C(72)-C(73)	1.371(7)	C(15)-N(1)-U	125.2(2)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5
C(51)-C(56)	1.407(4)	C(72)-H(72)	0.9300	C(2)-N(1)-U	109.93(15)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(51)-C(52)	1.416(4)	C(73)-C(74)	1.367(7)	C(17)-N(2)-C(20)	118.5(2)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5
C(52)-C(53)	1.390(4)	C(73)-H(73)	0.9300	C(17)-N(2)-U	122.9(2)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(52)-C(57)	1.512(4)	C(74)-H(74)	0.9300	C(20)-N(2)-U	118.40(16)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(53)-C(54)	1.379(4)	C(75)-C(80)	1.357(9)	C(46)-N(3)-C(33)	120.0(2)	C(12)-C(11)-C(6)	108.8(2)
C(53)-H(53)	0.9300	C(75)-C(76)	1.398(8)	C(46)-N(3)-U	127.34(16)	C(12)-C(11)-C(13)	108.8(2)
C(54)-C(55)	1.384(4)	C(75)-H(75)	0.9300	C(33)-N(3)-U	108.91(14)	C(6)-C(11)-C(13)	111.8(2)
C(54)-H(54)	0.9300	C(76)-C(77)	1.373(7)	C(46)-N(3)-K(3)	83.56(15)	C(12)-C(11)-C(14)	108.2(3)
C(55)-C(56)	1.394(4)	C(76)-H(76)	0.9300	C(33)-N(3)-K(3)	83.68(15)	C(6)-C(11)-C(14)	113.0(2)
C(55)-H(55)	0.9300	C(77)-C(78)	1.336(7)	U-N(3)-K(3)	83.56(6)	C(13)-C(11)-C(14)	106.1(3)
C(56)-C(60)	1.515(4)	C(77)-H(77)	0.9300	C(48)-N(4)-C(51)	124.3(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	108.9
C(57)-C(58)	1.530(4)	C(78)-C(79)	1.325(8)	O(2)-C(1)-C(6)	124.4(2)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.1
C(57)-C(59)	1.533(4)	C(78)-H(78)	0.9300	O(2)-C(1)-C(2)	117.0(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(57)-H(57)	0.9800	C(79)-C(80)	1.336(8)	C(6)-C(1)-C(2)	118.6(2)	C(11)-C(12)-H(12C)	110.4
C(58)-H(58A)	0.9600	C(79)-H(79)	0.9300	C(3)-C(2)-C(1)	121.0(3)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.6
C(58)-H(58B)	0.9600	C(80)-H(80)	0.9300	C(3)-C(2)-N(1)	123.0(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.4
C(58)-H(58C)	0.9600	O(1)-U-O(3)	166.13(7)	C(1)-C(2)-N(1)	115.8(2)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(59)-H(59A)	0.9600	O(1)-U-O(2)	96.75(7)	C(4)-C(3)-C(2)	121.1(3)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.6
C(59)-H(59B)	0.9600	O(3)-U-O(2)	89.00(7)	C(4)-C(3)-H(3)	119.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(59)-H(59C)	0.9600	O(1)-U-N(1)	103.71(8)	C(2)-C(3)-H(3)	119.4	C(11)-C(13)-H(13C)	109.3
C(60)-C(62)	1.519(4)	O(3)-U-N(1)	90.16(7)	C(3)-C(4)-C(5)	117.4(2)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(60)-C(61)	1.531(5)	O(2)-U-N(1)	66.98(7)	C(3)-C(4)-C(7)	120.6(2)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(60)-H(60)	0.9800	O(1)-U-N(2)	92.16(8)	C(5)-C(4)-C(7)	122.0(3)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(61)-H(61A)	0.9600	O(3)-U-N(2)	91.83(7)	C(4)-C(5)-C(6)	123.3(3)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(61)-H(61B)	0.9600	O(2)-U-N(2)	138.60(7)	C(4)-C(5)-H(5)	118.3	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(61)-H(61C)	0.9600	N(1)-U-N(2)	71.63(8)	C(6)-C(5)-H(5)	118.3	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(62)-H(62A)	0.9600	O(1)-U-N(3)	100.65(7)	C(1)-C(6)-C(5)	118.3(2)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(62)-H(62B)	0.9600	O(3)-U-N(3)	66.95(6)	C(1)-C(6)-C(11)	121.1(2)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(62)-H(62C)	0.9600	O(2)-U-N(3)	86.85(6)	C(5)-C(6)-C(11)	120.6(3)	N(1)-C(15)-C(16)	121.9(3)
C(63)-C(68)	1.358(6)	N(1)-U-N(3)	145.89(7)	C(8)-C(7)-C(10)	109.5(3)	N(1)-C(15)-C(18)	122.4(3)
C(63)-C(64)	1.393(5)	N(2)-U-N(3)	130.99(7)	C(8)-C(7)-C(9)	106.8(3)	C(16)-C(15)-C(18)	115.7(3)
C(63)-H(63)	0.9300	O(1)#1-K(1)-O(1)	83.63(9)	C(10)-C(7)-C(9)	106.9(3)	C(17)-C(16)-C(15)	128.4(3)
C(64)-C(65)	1.366(6)	O(1)-K(2)-O(1)#1	83.73(9)	C(8)-C(7)-C(4)	111.8(3)	C(17)-C(16)-H(16)	115.8
C(64)-H(64)	0.9301	O(2)-K(3)-O(3)	73.02(5)	C(10)-C(7)-C(4)	113.4(2)	C(15)-C(16)-H(16)	115.8
C(65)-C(66)	1.365(6)	O(2)-K(3)-N(3)	71.68(6)	C(9)-C(7)-C(4)	108.2(3)	N(2)-C(17)-C(16)	124.0(3)
C(65)-H(65)	0.9300	O(3)-K(3)-N(3)	55.25(5)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	N(2)-C(17)-C(19)	118.6(3)
C(66)-C(67)	1.372(5)	U-O(1)-K(1)#1	125.55(13)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(17)-C(19)	117.4(3)
C(66)-H(66)	0.9299	U-O(1)-K(2)	135.23(9)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(67)-C(68)	1.377(6)	K(1)#1-O(1)-K(2)	97.04(12)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(67)-H(67)	0.9301	U-O(1)-K(1)	130.14(13)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(68)-H(68)	0.9300	K(2)-O(1)-K(1)	94.61(11)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(69)-C(74)	1.336(7)	C(1)-O(2)-U	115.73(15)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(69)-C(70)	1.349(6)	C(1)-O(2)-K(3)	137.88(16)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(69)-H(69)	0.9300	U-O(2)-K(3)	93.17(6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(70)-C(71)	1.358(6)	C(32)-O(3)-U	117.28(15)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
C(70)-H(70)	0.9300	C(32)-O(3)-K(3)	91.07(14)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5

Partie expérimentale

C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	117.7(3)
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(43)-C(42)-C(44)	106.9(3)	C(53)-C(52)-C(57)	119.9(3)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(43)-C(42)-C(37)	113.0(2)	C(51)-C(52)-C(57)	122.3(2)
C(25)-C(20)-N(2)	121.4(3)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	C(44)-C(42)-C(37)	109.5(2)	C(54)-C(53)-C(52)	122.3(3)
C(25)-C(20)-C(21)	119.9(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(43)-C(42)-C(45)	107.9(3)	C(54)-C(53)-H(53)	118.8
N(2)-C(20)-C(21)	118.7(3)	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(44)-C(42)-C(45)	109.8(2)	C(52)-C(53)-H(53)	118.8
C(22)-C(21)-C(20)	118.1(3)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(42)-C(45)	109.6(2)	C(53)-C(54)-C(55)	119.2(3)
C(22)-C(21)-C(26)	121.1(3)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	120.4
C(20)-C(21)-C(26)	120.7(3)	O(3)-C(32)-C(37)	123.0(2)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	120.4
C(23)-C(22)-C(21)	121.8(3)	O(3)-C(32)-C(33)	116.5(2)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(54)-C(55)-C(56)	121.3(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.1	C(37)-C(32)-C(33)	120.6(2)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55)	119.4
C(21)-C(22)-H(22)	119.1	C(34)-C(33)-C(32)	119.4(2)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	C(56)-C(55)-H(55)	119.4
C(22)-C(23)-C(24)	119.4(4)	C(34)-C(33)-N(3)	123.5(2)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(55)-C(56)-C(51)	118.7(3)
C(22)-C(23)-H(23)	120.3	C(32)-C(33)-N(3)	116.7(2)	C(42)-C(44)-H(44A)	109.5	C(55)-C(56)-C(60)	121.0(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.3	C(33)-C(34)-C(35)	121.8(2)	C(42)-C(44)-H(44B)	109.5	C(51)-C(56)-C(60)	120.2(2)
C(23)-C(24)-C(25)	121.6(3)	C(33)-C(34)-H(34)	119.1	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(52)-C(57)-C(58)	111.7(3)
C(23)-C(24)-H(24)	119.2	C(35)-C(34)-H(34)	119.1	C(42)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-C(59)	112.5(3)
C(25)-C(24)-H(24)	119.2	C(36)-C(35)-C(34)	117.6(2)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(58)-C(57)-C(59)	110.0(2)
C(24)-C(25)-C(20)	119.1(3)	C(36)-C(35)-C(38)	122.9(2)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(52)-C(57)-H(57)	107.4
C(24)-C(25)-C(29)	119.0(3)	C(34)-C(35)-C(38)	119.5(2)	C(42)-C(45)-H(45A)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	107.4
C(20)-C(25)-C(29)	121.8(3)	C(35)-C(36)-C(37)	123.3(2)	C(42)-C(45)-H(45B)	109.5	C(59)-C(57)-H(57)	107.4
C(21)-C(26)-C(28)	109.9(3)	C(35)-C(36)-H(36)	118.4	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	109.5
C(21)-C(26)-C(27)	113.9(3)	C(37)-C(36)-H(36)	118.4	C(42)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	109.5
C(28)-C(26)-C(27)	110.4(3)	C(32)-C(37)-C(36)	117.3(2)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5
C(21)-C(26)-H(26)	107.5	C(32)-C(37)-C(42)	121.0(2)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58C)	109.5
C(28)-C(26)-H(26)	107.5	C(36)-C(37)-C(42)	121.7(2)	N(3)-C(46)-C(47)	124.9(2)	H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5
C(27)-C(26)-H(26)	107.5	C(39)-C(38)-C(40)	107.9(3)	N(3)-C(46)-C(49)	113.7(2)	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(39)-C(38)-C(35)	112.7(2)	C(47)-C(46)-C(49)	121.4(2)	C(57)-C(59)-H(59A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(40)-C(38)-C(35)	109.5(2)	C(46)-C(47)-C(48)	126.9(3)	C(57)-C(59)-H(59B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(39)-C(38)-C(41)	108.7(3)	C(46)-C(47)-H(47)	116.5	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(40)-C(38)-C(41)	109.0(3)	C(48)-C(47)-H(47)	116.5	C(57)-C(59)-H(59C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(35)-C(38)-C(41)	109.0(2)	N(4)-C(48)-C(47)	122.8(2)	H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	N(4)-C(48)-C(50)	123.0(2)	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(50)	114.2(2)	C(56)-C(60)-C(62)	114.6(3)
C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(46)-C(49)-H(49A)	109.5	C(56)-C(60)-C(61)	110.1(3)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49B)	109.5	C(62)-C(60)-C(61)	109.6(3)
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(56)-C(60)-H(60)	107.4
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(46)-C(49)-H(49C)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	107.4
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	107.4
C(30)-C(29)-C(25)	111.8(3)	C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5
C(30)-C(29)-C(31)	110.8(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(48)-C(50)-H(50A)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5
C(25)-C(29)-C(31)	111.8(3)	C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50B)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5
C(30)-C(29)-H(29)	107.4	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5
C(25)-C(29)-H(29)	107.4	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(48)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5
C(31)-C(29)-H(29)	107.4	C(38)-C(41)-H(41A)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(38)-C(41)-H(41B)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(56)-C(51)-N(4)	118.7(2)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(38)-C(41)-H(41C)	109.5	C(56)-C(51)-C(52)	120.7(2)	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	N(4)-C(51)-C(52)	120.0(2)	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5

H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	C(66)-C(67)-C(68)	119.4(5)	C(72)-C(71)-H(71)	120.2	C(77)-C(76)-H(76)	120.7
H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(66)-C(67)-H(67)	120.5	C(73)-C(72)-C(71)	119.1(5)	C(75)-C(76)-H(76)	120.7
C(68)-C(63)-C(64)	119.3(4)	C(68)-C(67)-H(67)	120.1	C(73)-C(72)-H(72)	120.4	C(78)-C(77)-C(76)	120.4(5)
C(68)-C(63)-H(63)	120.2	C(63)-C(68)-C(67)	120.8(4)	C(71)-C(72)-H(72)	120.4	C(78)-C(77)-H(77)	119.8
C(64)-C(63)-H(63)	120.5	C(63)-C(68)-H(68)	119.4	C(74)-C(73)-C(72)	120.4(5)	C(76)-C(77)-H(77)	119.8
C(65)-C(64)-C(63)	119.8(4)	C(67)-C(68)-H(68)	119.8	C(74)-C(73)-H(73)	119.8	C(79)-C(78)-C(77)	120.5(6)
C(65)-C(64)-H(64)	120.2	C(74)-C(69)-C(70)	121.5(6)	C(72)-C(73)-H(73)	119.8	C(79)-C(78)-H(78)	119.7
C(63)-C(64)-H(64)	120.0	C(74)-C(69)-H(69)	119.2	C(69)-C(74)-C(73)	119.2(6)	C(77)-C(78)-H(78)	119.7
C(66)-C(65)-C(64)	120.3(4)	C(70)-C(69)-H(69)	119.2	C(69)-C(74)-H(74)	120.4	C(78)-C(79)-C(80)	121.3(7)
C(66)-C(65)-H(65)	119.8	C(69)-C(70)-C(71)	120.2(5)	C(73)-C(74)-H(74)	120.4	C(78)-C(79)-H(79)	119.4
C(64)-C(65)-H(65)	119.9	C(69)-C(70)-H(70)	119.9	C(80)-C(75)-C(76)	118.2(7)	C(80)-C(79)-H(79)	119.4
C(65)-C(66)-C(67)	120.3(4)	C(71)-C(70)-H(70)	119.9	C(80)-C(75)-H(75)	120.9	C(79)-C(80)-C(75)	120.9(7)
C(65)-C(66)-H(66)	119.9	C(70)-C(71)-C(72)	119.6(5)	C(76)-C(75)-H(75)	120.9	C(79)-C(80)-H(80)	119.6
C(67)-C(66)-H(66)	119.8	C(70)-C(71)-H(71)	120.2	C(77)-C(76)-C(75)	118.7(6)	C(75)-C(80)-H(80)	119.6

Les déviations standards sont données en parenthèses; opérateurs de symétrie: #1 -x+2,y,-z+3/2

Tableau 19. Distances [Å] et angles [deg] pour **14** (*chapitre 4*).

U-O(1)	2.126(4)	O(8)-C(73)	1.293(11)	C(8)-H(8)	0.9300	C(21)-H(21A)	0.9600
U-O(3)	2.200(4)	O(8)-C(74)	1.366(15)	C(9)-C(14)	1.521(9)	C(21)-H(21B)	0.9600
U-O(2)	2.230(4)	O(9)-C(76)	1.276(13)	C(10)-C(11)	1.520(15)	C(21)-H(21C)	0.9600
U-N(3)	2.443(5)	O(9)-C(75)	1.407(11)	C(10)-C(13)	1.538(12)	C(22)-H(22A)	0.9600
U-N(1)	2.463(5)	O(10)-C(88)	1.41(3)	C(10)-C(12)	1.560(14)	C(22)-H(22B)	0.9600
U-N(2)	2.491(6)	O(10)-C(85)	1.424(9)	C(11)-H(11A)	0.9600	C(22)-H(22C)	0.9600
K-O(4)	2.708(8)	N(1)-C(18)	1.364(9)	C(11)-H(11B)	0.9600	C(23)-C(28)	1.399(11)
K-O(5)	2.788(6)	N(1)-C(5)	1.387(9)	C(11)-H(11C)	0.9600	C(23)-C(24)	1.414(12)
K-O(8)	2.800(6)	N(2)-C(20)	1.329(8)	C(12)-H(12A)	0.9600	C(24)-C(25)	1.382(12)
K-O(9)	2.812(7)	N(2)-C(23)	1.444(9)	C(12)-H(12B)	0.9600	C(24)-C(29)	1.471(13)
K-O(7)	2.816(9)	N(3)-C(49)	1.367(8)	C(12)-H(12C)	0.9600	C(25)-C(26)	1.429(15)
K-O(6)	2.844(7)	N(3)-C(36)	1.399(8)	C(13)-H(13A)	0.9600	C(25)-H(25)	0.9300
K-C(78)	3.302(8)	N(4)-C(51)	1.295(8)	C(13)-H(13B)	0.9600	C(26)-C(27)	1.339(15)
K-C(79)	3.330(8)	N(4)-C(54)	1.412(7)	C(13)-H(13C)	0.9600	C(26)-H(26)	0.9300
K-C(83)	3.407(7)	C(1)-H(1A)	0.9600	C(14)-C(15)	1.515(9)	C(27)-C(28)	1.432(11)
K-C(80)	3.460(8)	C(1)-H(1B)	0.9600	C(14)-C(17)	1.524(10)	C(27)-H(27)	0.9300
K-C(82)	3.535(9)	C(1)-H(1C)	0.9600	C(14)-C(16)	1.541(10)	C(28)-C(32)	1.526(13)
Si(1)-O(1)	1.635(5)	C(2)-H(2A)	0.9600	C(15)-H(15A)	0.9600	C(29)-C(30)	1.533(12)
Si(1)-C(1)	1.851(9)	C(2)-H(2B)	0.9600	C(15)-H(15B)	0.9600	C(29)-C(31)	1.567(12)
Si(1)-C(3)	1.863(8)	C(2)-H(2C)	0.9600	C(15)-H(15C)	0.9600	C(29)-H(29)	0.9800
Si(1)-C(2)	1.870(8)	C(3)-H(3A)	0.9600	C(16)-H(16A)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600
O(2)-C(4)	1.336(7)	C(3)-H(3B)	0.9600	C(16)-H(16B)	0.9600	C(30)-H(30B)	0.9600
O(3)-C(35)	1.341(8)	C(3)-H(3C)	0.9600	C(16)-H(16C)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600
O(4)-C(66)	1.388(13)	C(4)-C(9)	1.424(9)	C(17)-H(17A)	0.9600	C(31)-H(31A)	0.9600
O(4)-C(77)	1.408(12)	C(4)-C(5)	1.453(9)	C(17)-H(17B)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600
O(5)-C(67)	1.324(13)	C(5)-C(6)	1.365(9)	C(17)-H(17C)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600
O(5)-C(68)	1.421(14)	C(6)-C(7)	1.371(11)	C(18)-C(19)	1.391(11)	C(32)-C(34)	1.491(11)
O(6)-C(70)	1.354(11)	C(6)-H(6)	0.9300	C(18)-C(21)	1.539(9)	C(32)-C(33)	1.559(10)
O(6)-C(69)	1.383(12)	C(7)-C(8)	1.416(11)	C(19)-C(20)	1.391(10)	C(32)-H(32)	0.9800
O(7)-C(71)	1.343(12)	C(7)-C(10)	1.536(10)	C(19)-H(19)	0.9300	C(33)-H(33A)	0.9600
O(7)-C(72)	1.432(15)	C(8)-C(9)	1.403(9)	C(20)-C(22)	1.501(10)	C(33)-H(33B)	0.9600

Partie expérimentale

C(33)-H(33C)	0.9600	C(54)-C(55)	1.418(10)	C(74)-C(75)	1.552(17)	N(3)-U-N(2)	132.31(18)
C(34)-H(34A)	0.9600	C(54)-C(59)	1.440(10)	C(74)-H(74A)	0.9700	N(1)-U-N(2)	72.68(18)
C(34)-H(34B)	0.9600	C(55)-C(56)	1.410(10)	C(74)-H(74B)	0.9700	O(4)-K-O(5)	59.9(2)
C(34)-H(34C)	0.9600	C(55)-C(60)	1.496(12)	C(75)-H(75A)	0.9700	O(4)-K-O(8)	118.3(2)
C(35)-C(40)	1.400(10)	C(56)-C(57)	1.370(13)	C(75)-H(75B)	0.9700	O(5)-K-O(8)	172.1(2)
C(35)-C(36)	1.422(9)	C(56)-H(56)	0.9300	C(76)-C(77)	1.482(15)	O(4)-K-O(9)	58.7(2)
C(36)-C(37)	1.415(9)	C(57)-C(58)	1.360(13)	C(76)-H(76A)	0.9700	O(5)-K-O(9)	118.3(2)
C(37)-C(38)	1.389(10)	C(57)-H(57)	0.9300	C(76)-H(76B)	0.9700	O(8)-K-O(9)	61.3(2)
C(37)-H(37)	0.9300	C(58)-C(59)	1.400(10)	C(77)-H(77A)	0.9700	O(4)-K-O(7)	125.5(3)
C(38)-C(39)	1.434(12)	C(58)-H(58)	0.9300	C(77)-H(77B)	0.9700	O(5)-K-O(7)	114.4(2)
C(38)-C(41)	1.543(12)	C(59)-C(63)	1.481(12)	C(78)-C(84)	1.491(9)	O(8)-K-O(7)	59.7(2)
C(39)-C(40)	1.400(12)	C(60)-C(62)	1.519(13)	C(78)-C(79)	1.3900	O(9)-K-O(7)	105.0(2)
C(39)-H(39)	0.9300	C(60)-C(61)	1.564(14)	C(78)-C(83)	1.3900	O(4)-K-O(6)	105.0(2)
C(40)-C(45)	1.535(11)	C(60)-H(60)	0.9800	C(79)-C(80)	1.3900	O(5)-K-O(6)	59.5(2)
C(41)-C(44)	1.488(13)	C(61)-H(61A)	0.9600	C(79)-H(79)	0.9300	O(8)-K-O(6)	115.8(2)
C(41)-C(43)	1.494(15)	C(61)-H(61B)	0.9600	C(80)-C(81)	1.3900	O(9)-K-O(6)	145.1(3)
C(41)-C(42)	1.532(15)	C(61)-H(61C)	0.9600	C(80)-H(80)	0.9300	O(7)-K-O(6)	56.9(2)
C(42)-H(42A)	0.9600	C(62)-H(62A)	0.9600	C(81)-C(82)	1.3900	O(1)-Si(1)-C(1)	110.8(3)
C(42)-H(42B)	0.9600	C(62)-H(62B)	0.9600	C(81)-H(81)	0.9300	O(1)-Si(1)-C(3)	109.7(3)
C(42)-H(42C)	0.9600	C(62)-H(62C)	0.9600	C(82)-C(83)	1.3900	C(1)-Si(1)-C(3)	108.6(4)
C(43)-H(43A)	0.9600	C(63)-C(64)	1.493(12)	C(82)-H(82)	0.9300	O(1)-Si(1)-C(2)	111.8(3)
C(43)-H(43B)	0.9600	C(63)-C(65)	1.499(8)	C(83)-H(83)	0.9300	C(1)-Si(1)-C(2)	107.7(4)
C(43)-H(43C)	0.9600	C(63)-H(63)	0.9800	C(84)-H(84A)	0.9600	C(3)-Si(1)-C(2)	108.2(4)
C(44)-H(44A)	0.9600	C(64)-H(64A)	0.9600	C(84)-H(84B)	0.9600	Si(1)-O(1)-U	169.8(3)
C(44)-H(44B)	0.9600	C(64)-H(64B)	0.9600	C(84)-H(84C)	0.9600	C(4)-O(2)-U	124.4(4)
C(44)-H(44C)	0.9600	C(64)-H(64C)	0.9600	C(85)-C(86)	1.535(10)	C(35)-O(3)-U	127.8(3)
C(45)-C(46)	1.494(13)	C(65)-H(65A)	0.9600	C(85)-H(85A)	0.9700	C(66)-O(4)-C(77)	113.6(9)
C(45)-C(48)	1.529(14)	C(65)-H(65B)	0.9600	C(85)-H(85B)	0.9700	C(66)-O(4)-K	120.5(7)
C(45)-C(47)	1.585(11)	C(65)-H(65C)	0.9600	C(86)-C(87)	1.526(10)	C(77)-O(4)-K	124.8(6)
C(46)-H(46A)	0.9600	C(66)-C(67)	1.548(17)	C(86)-H(86A)	0.9700	C(67)-O(5)-C(68)	111.5(9)
C(46)-H(46B)	0.9600	C(66)-H(66A)	0.9700	C(86)-H(86B)	0.9700	C(67)-O(5)-K	111.1(6)
C(46)-H(46C)	0.9600	C(66)-H(66B)	0.9700	C(87)-C(88)	1.518(10)	C(68)-O(5)-K	113.6(7)
C(47)-H(47A)	0.9600	C(67)-H(67A)	0.9700	C(87)-H(87A)	0.9700	C(70)-O(6)-C(69)	114.2(8)
C(47)-H(47B)	0.9600	C(67)-H(67B)	0.9700	C(87)-H(87B)	0.9700	C(70)-O(6)-K	120.9(7)
C(47)-H(47C)	0.9600	C(68)-C(69)	1.498(16)	C(88)-H(88A)	0.9700	C(69)-O(6)-K	119.4(6)
C(48)-H(48A)	0.9600	C(68)-H(68A)	0.9700	C(88)-H(88B)	0.9700	C(71)-O(7)-C(72)	109.2(9)
C(48)-H(48B)	0.9600	C(68)-H(68B)	0.9700	O(1)-U-O(3)	145.62(18)	C(71)-O(7)-K	117.0(7)
C(48)-H(48C)	0.9600	C(69)-H(69A)	0.9700	O(1)-U-O(2)	95.44(17)	C(72)-O(7)-K	113.4(8)
C(49)-C(50)	1.357(8)	C(69)-H(69B)	0.9700	O(3)-U-O(2)	113.69(17)	C(73)-O(8)-C(74)	119.7(10)
C(49)-C(52)	1.534(8)	C(70)-C(71)	1.490(9)	O(1)-U-N(3)	95.58(18)	C(73)-O(8)-K	119.8(6)
C(50)-C(51)	1.460(8)	C(70)-H(70A)	0.9700	O(3)-U-N(3)	66.89(16)	C(74)-O(8)-K	112.5(7)
C(50)-H(50)	0.9300	C(70)-H(70B)	0.9700	O(2)-U-N(3)	91.87(16)	C(76)-O(9)-C(75)	120.0(9)
C(51)-C(53)	1.521(8)	C(71)-H(71A)	0.9700	O(1)-U-N(1)	119.86(19)	C(76)-O(9)-K	120.5(7)
C(52)-H(52A)	0.9600	C(71)-H(71B)	0.9700	O(3)-U-N(1)	89.61(18)	C(75)-O(9)-K	117.3(6)
C(52)-H(52B)	0.9600	C(72)-C(73)	1.494(9)	O(2)-U-N(1)	66.30(15)	C(88)-O(10)-C(85)	121.3(14)
C(52)-H(52C)	0.9600	C(72)-H(72A)	0.9700	N(3)-U-N(1)	138.84(18)	C(18)-N(1)-C(5)	122.5(6)
C(53)-H(53A)	0.9600	C(72)-H(72B)	0.9700	O(1)-U-N(2)	89.14(17)	C(18)-N(1)-U	118.3(4)
C(53)-H(53B)	0.9600	C(73)-H(73A)	0.9700	O(3)-U-N(2)	82.98(17)	C(5)-N(1)-U	116.7(4)
C(53)-H(53C)	0.9600	C(73)-H(73B)	0.9700	O(2)-U-N(2)	134.98(17)	C(20)-N(2)-C(23)	117.6(5)

Partie expérimentale

C(20)-N(2)-U	119.7(4)	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(19)-C(20)-C(22)	117.8(6)	C(34)-C(32)-C(28)	111.9(7)
C(23)-N(2)-U	121.7(4)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5	C(34)-C(32)-C(33)	110.9(7)
C(49)-N(3)-C(36)	117.6(5)	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5	C(28)-C(32)-C(33)	111.6(7)
C(49)-N(3)-U	124.8(4)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(34)-C(32)-H(32)	107.4
C(36)-N(3)-U	115.8(4)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5	C(28)-C(32)-H(32)	107.4
C(51)-N(4)-C(54)	123.5(5)	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32)	107.4
Si(1)-C(1)-H(1A)	109.5	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(22)-H(22A)	109.5	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	C(20)-C(22)-H(22B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(20)-C(22)-H(22C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(32)-C(34)-H(34A)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(28)-C(23)-C(24)	122.2(7)	C(32)-C(34)-H(34B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(28)-C(23)-N(2)	119.8(7)	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(24)-C(23)-N(2)	118.0(7)	C(32)-C(34)-H(34C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(25)-C(24)-C(23)	116.3(8)	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(15)-C(14)-C(9)	110.3(5)	C(25)-C(24)-C(29)	121.5(8)	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	108.8(6)	C(23)-C(24)-C(29)	122.1(7)	O(3)-C(35)-C(40)	124.7(6)
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	C(9)-C(14)-C(17)	110.9(6)	C(24)-C(25)-C(26)	122.8(9)	O(3)-C(35)-C(36)	114.2(5)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(15)-C(14)-C(16)	108.6(6)	C(24)-C(25)-H(25)	118.6	C(40)-C(35)-C(36)	121.2(6)
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	C(9)-C(14)-C(16)	110.8(6)	C(26)-C(25)-H(25)	118.6	N(3)-C(36)-C(37)	126.1(6)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(17)-C(14)-C(16)	107.2(6)	C(27)-C(26)-C(25)	119.3(8)	N(3)-C(36)-C(35)	115.1(5)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	120.4	C(37)-C(36)-C(35)	118.2(6)
O(2)-C(4)-C(9)	123.9(6)	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	120.4	C(38)-C(37)-C(36)	123.3(7)
O(2)-C(4)-C(5)	116.4(6)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(27)-C(28)	121.0(9)	C(38)-C(37)-H(37)	118.3
C(9)-C(4)-C(5)	119.6(6)	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27)	119.5	C(36)-C(37)-H(37)	118.3
C(6)-C(5)-N(1)	127.9(6)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(28)-C(27)-H(27)	119.5	C(37)-C(38)-C(39)	115.3(7)
C(6)-C(5)-C(4)	119.6(7)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(23)-C(28)-C(27)	118.3(8)	C(37)-C(38)-C(41)	121.5(8)
N(1)-C(5)-C(4)	112.2(5)	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	C(23)-C(28)-C(32)	121.4(7)	C(39)-C(38)-C(41)	123.2(7)
C(5)-C(6)-C(7)	123.3(7)	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(27)-C(28)-C(32)	120.3(7)	C(40)-C(39)-C(38)	124.3(7)
C(5)-C(6)-H(6)	118.4	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(29)-C(30)	115.6(8)	C(40)-C(39)-H(39)	117.8
C(7)-C(6)-H(6)	118.4	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(29)-C(31)	109.6(7)	C(38)-C(39)-H(39)	117.8
C(6)-C(7)-C(8)	116.6(6)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(30)-C(29)-C(31)	108.9(8)	C(35)-C(40)-C(39)	117.5(7)
C(6)-C(7)-C(10)	121.5(7)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(29)-H(29)	107.5	C(35)-C(40)-C(45)	118.8(7)
C(8)-C(7)-C(10)	121.9(7)	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	107.5	C(39)-C(40)-C(45)	123.7(7)
C(9)-C(8)-C(7)	124.9(7)	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(31)-C(29)-H(29)	107.5	C(44)-C(41)-C(43)	110.6(9)
C(9)-C(8)-H(8)	117.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(44)-C(41)-C(42)	107.2(8)
C(7)-C(8)-H(8)	117.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(43)-C(41)-C(42)	105.9(10)
C(8)-C(9)-C(4)	115.9(6)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(44)-C(41)-C(38)	114.1(9)
C(8)-C(9)-C(14)	123.5(6)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	C(43)-C(41)-C(38)	109.2(8)
C(4)-C(9)-C(14)	120.6(5)	N(1)-C(18)-C(19)	122.6(6)	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(42)-C(41)-C(38)	109.5(8)
C(11)-C(10)-C(7)	110.0(8)	N(1)-C(18)-C(21)	121.3(7)	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(11)-C(10)-C(13)	105.4(9)	C(19)-C(18)-C(21)	115.9(6)	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
C(7)-C(10)-C(13)	108.0(6)	C(18)-C(19)-C(20)	129.8(6)	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	115.4(9)	C(18)-C(19)-H(19)	115.1	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
C(7)-C(10)-C(12)	111.9(7)	C(20)-C(19)-H(19)	115.1	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(13)-C(10)-C(12)	105.5(8)	N(2)-C(20)-C(19)	123.2(6)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	N(2)-C(20)-C(22)	118.9(6)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(41)-C(43)-H(43A)	109.5

Partie expérimentale

C(41)-C(43)-H(43B)	109.5	H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5	C(63)-C(64)-H(64A)	109.5	O(7)-C(72)-H(72A)	109.1
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(51)-C(53)-H(53A)	109.5	C(63)-C(64)-H(64B)	109.5	C(73)-C(72)-H(72A)	109.1
C(41)-C(43)-H(43C)	109.5	C(51)-C(53)-H(53B)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5	O(7)-C(72)-H(72B)	109.1
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5	C(63)-C(64)-H(64C)	109.5	C(73)-C(72)-H(72B)	109.1
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(51)-C(53)-H(53C)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5	H(72A)-C(72)-H(72B)	107.8
C(41)-C(44)-H(44A)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5	H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5	O(8)-C(73)-C(72)	112.4(10)
C(41)-C(44)-H(44B)	109.5	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5	C(63)-C(65)-H(65A)	109.5	O(8)-C(73)-H(73A)	109.1
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	N(4)-C(54)-C(55)	120.1(6)	C(63)-C(65)-H(65B)	109.5	C(72)-C(73)-H(73A)	109.1
C(41)-C(44)-H(44C)	109.5	N(4)-C(54)-C(59)	118.8(6)	H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5	O(8)-C(73)-H(73B)	109.1
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(55)-C(54)-C(59)	120.9(6)	C(63)-C(65)-H(65C)	109.5	C(72)-C(73)-H(73B)	109.1
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(56)-C(55)-C(54)	116.0(8)	H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5	H(73A)-C(73)-H(73B)	107.9
C(46)-C(45)-C(48)	109.5(9)	C(56)-C(55)-C(60)	122.2(7)	H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5	O(8)-C(74)-C(75)	112.8(11)
C(46)-C(45)-C(40)	111.5(7)	C(54)-C(55)-C(60)	121.6(6)	O(4)-C(66)-C(67)	109.2(10)	O(8)-C(74)-H(74A)	109.0
C(48)-C(45)-C(40)	110.7(7)	C(57)-C(56)-C(55)	123.6(8)	O(4)-C(66)-H(66A)	109.8	C(75)-C(74)-H(74A)	109.0
C(46)-C(45)-C(47)	109.3(8)	C(57)-C(56)-H(56)	118.2	C(67)-C(66)-H(66A)	109.8	O(8)-C(74)-H(74B)	109.0
C(48)-C(45)-C(47)	104.6(8)	C(55)-C(56)-H(56)	118.2	O(4)-C(66)-H(66B)	109.8	C(75)-C(74)-H(74B)	109.0
C(40)-C(45)-C(47)	111.0(7)	C(58)-C(57)-C(56)	119.4(7)	C(67)-C(66)-H(66B)	109.8	H(74A)-C(74)-H(74B)	107.8
C(45)-C(46)-H(46A)	109.5	C(58)-C(57)-H(57)	120.3	H(66A)-C(66)-H(66B)	108.3	O(9)-C(75)-C(74)	113.9(9)
C(45)-C(46)-H(46B)	109.5	C(56)-C(57)-H(57)	120.3	O(5)-C(67)-C(66)	109.7(9)	O(9)-C(75)-H(75A)	108.8
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	C(57)-C(58)-C(59)	122.2(8)	O(5)-C(67)-H(67A)	109.7	C(74)-C(75)-H(75A)	108.8
C(45)-C(46)-H(46C)	109.5	C(57)-C(58)-H(58)	118.9	C(66)-C(67)-H(67A)	109.7	O(9)-C(75)-H(75B)	108.8
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	C(59)-C(58)-H(58)	118.9	O(5)-C(67)-H(67B)	109.7	C(74)-C(75)-H(75B)	108.8
H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5	C(58)-C(59)-C(54)	117.7(7)	C(66)-C(67)-H(67B)	109.7	H(75A)-C(75)-H(75B)	107.7
C(45)-C(47)-H(47A)	109.5	C(58)-C(59)-C(63)	122.8(7)	H(67A)-C(67)-H(67B)	108.2	O(9)-C(76)-C(77)	121.4(10)
C(45)-C(47)-H(47B)	109.5	C(54)-C(59)-C(63)	119.5(6)	O(5)-C(68)-C(69)	112.4(10)	O(9)-C(76)-H(76A)	107.0
H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5	C(55)-C(60)-C(62)	114.9(7)	O(5)-C(68)-H(68A)	109.1	C(77)-C(76)-H(76A)	107.0
C(45)-C(47)-H(47C)	109.5	C(55)-C(60)-C(61)	111.8(8)	C(69)-C(68)-H(68A)	109.1	O(9)-C(76)-H(76B)	107.0
H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5	C(62)-C(60)-C(61)	108.1(8)	O(5)-C(68)-H(68B)	109.1	C(77)-C(76)-H(76B)	107.0
H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5	C(55)-C(60)-H(60)	107.2	C(69)-C(68)-H(68B)	109.1	H(76A)-C(76)-H(76B)	106.7
C(45)-C(48)-H(48A)	109.5	C(62)-C(60)-H(60)	107.2	H(68A)-C(68)-H(68B)	107.9	O(4)-C(77)-C(76)	111.5(9)
C(45)-C(48)-H(48B)	109.5	C(61)-C(60)-H(60)	107.2	O(6)-C(69)-C(68)	109.9(9)	O(4)-C(77)-H(77A)	109.3
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5	C(60)-C(61)-H(61A)	109.5	O(6)-C(69)-H(69A)	109.7	C(76)-C(77)-H(77A)	109.3
C(45)-C(48)-H(48C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61B)	109.5	C(68)-C(69)-H(69A)	109.7	O(4)-C(77)-H(77B)	109.3
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5	H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	O(6)-C(69)-H(69B)	109.7	C(76)-C(77)-H(77B)	109.3
H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5	C(60)-C(61)-H(61C)	109.5	C(68)-C(69)-H(69B)	109.7	H(77A)-C(77)-H(77B)	108.0
C(50)-C(49)-N(3)	118.8(5)	H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(69A)-C(69)-H(69B)	108.2	C(84)-C(78)-C(79)	122.2(10)
C(50)-C(49)-C(52)	119.8(5)	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5	O(6)-C(70)-C(71)	109.8(9)	C(84)-C(78)-C(83)	117.8(10)
N(3)-C(49)-C(52)	121.2(5)	C(60)-C(62)-H(62A)	109.5	O(6)-C(70)-H(70A)	109.7	C(79)-C(78)-C(83)	120.0
C(49)-C(50)-C(51)	129.3(6)	C(60)-C(62)-H(62B)	109.5	C(71)-C(70)-H(70A)	109.7	C(80)-C(79)-C(78)	120.0
C(49)-C(50)-H(50)	115.3	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	O(6)-C(70)-H(70B)	109.7	C(80)-C(79)-H(79)	120.0
C(51)-C(50)-H(50)	115.3	C(60)-C(62)-H(62C)	109.5	C(71)-C(70)-H(70B)	109.7	C(78)-C(79)-H(79)	120.0
N(4)-C(51)-C(50)	123.0(5)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	H(70A)-C(70)-H(70B)	108.2	C(81)-C(80)-C(79)	120.0
N(4)-C(51)-C(53)	122.2(5)	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	O(7)-C(71)-C(70)	111.2(9)	C(81)-C(80)-H(80)	120.0
C(50)-C(51)-C(53)	114.8(5)	C(59)-C(63)-C(64)	112.9(8)	O(7)-C(71)-H(71A)	109.4	C(79)-C(80)-H(80)	120.0
C(49)-C(52)-H(52A)	109.5	C(59)-C(63)-C(65)	109.3(7)	C(70)-C(71)-H(71A)	109.4	C(80)-C(81)-C(82)	120.0
C(49)-C(52)-H(52B)	109.5	C(64)-C(63)-C(65)	109.8(8)	O(7)-C(71)-H(71B)	109.4	C(80)-C(81)-H(81)	120.0
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	C(59)-C(63)-H(63)	108.2	C(70)-C(71)-H(71B)	109.4	C(82)-C(81)-H(81)	120.0
C(49)-C(52)-H(52C)	109.5	C(64)-C(63)-H(63)	108.2	H(71A)-C(71)-H(71B)	108.0	C(83)-C(82)-C(81)	120.0
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	C(65)-C(63)-H(63)	108.2	O(7)-C(72)-C(73)	112.6(11)	C(83)-C(82)-H(82)	120.0

C(81)-C(82)-H(82)	120.0	H(84B)-C(84)-H(84C)	109.5	C(85)-C(86)-H(86A)	110.8	H(87A)-C(87)-H(87B)	108.0
C(82)-C(83)-C(78)	120.0	O(10)-C(85)-C(86)	102.7(13)	C(87)-C(86)-H(86B)	110.8	O(10)-C(88)-C(87)	99.8(16)
C(82)-C(83)-H(83)	120.0	O(10)-C(85)-H(85A)	111.2	C(85)-C(86)-H(86B)	110.8	O(10)-C(88)-H(88A)	111.8
C(78)-C(83)-H(83)	120.0	C(86)-C(85)-H(85A)	111.2	H(86A)-C(86)-H(86B)	108.8	C(87)-C(88)-H(88A)	111.8
C(78)-C(84)-H(84A)	109.5	O(10)-C(85)-H(85B)	111.2	C(88)-C(87)-C(86)	111.3(16)	O(10)-C(88)-H(88B)	111.8
C(78)-C(84)-H(84B)	109.5	C(86)-C(85)-H(85B)	111.2	C(88)-C(87)-H(87A)	109.4	C(87)-C(88)-H(88B)	111.8
H(84A)-C(84)-H(84B)	109.5	H(85A)-C(85)-H(85B)	109.1	C(86)-C(87)-H(87A)	109.4	H(88A)-C(88)-H(88B)	109.5
C(78)-C(84)-H(84C)	109.5	C(87)-C(86)-C(85)	104.9(14)	C(88)-C(87)-H(87B)	109.4		
H(84A)-C(84)-H(84C)	109.5	C(87)-C(86)-H(86A)	110.8	C(86)-C(87)-H(87B)	109.4		

Les déviations standards sont données en parenthèses

Tableau 20. Distances [Å] et angles [deg] pour [PPh₄][UO₂(NO₂)₃(THF)] (*chapitre 5*).

U(1)-O(1)	1.757(4)	C(7)-H(7)	0.9300	O(7)#1-U(1)-O(6)	177.51(12)	O(9)-C(1)-H(1)	110.7
U(1)-O(2)	1.763(3)	C(8)-C(9)	1.363(7)	O(6)#1-U(1)-O(6)	130.9(2)	C(2)-C(1)-H(1)	110.8
U(1)-O(9)	2.358(5)	C(8)-H(8)	0.9300	O(1)-U(1)-O(4)	115.5(2)	C(3)-C(2)-C(1)	110.1(7)
U(1)-O(7)	2.524(3)	C(9)-C(10)	1.388(6)	O(2)-U(1)-O(4)	70.7(2)	C(3)-C(2)-H(2A)	109.4
U(1)-O(7)#1	2.524(3)	C(9)-H(9)	0.9300	O(9)-U(1)-O(4)	159.00(17)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.6
U(1)-O(6)#1	2.532(3)	C(10)-H(10)	0.9300	O(7)-U(1)-O(4)	113.15(9)	C(3)-C(2)-H(2B)	109.9
U(1)-O(6)	2.532(3)	C(11)-C(16)	1.390(4)	O(7)#1-U(1)-O(4)	113.15(9)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.6
U(1)-O(4)	2.610(6)	C(11)-C(12)	1.395(5)	O(6)#1-U(1)-O(4)	66.64(11)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2
U(1)-O(3)	2.705(5)	C(12)-C(13)	1.399(5)	O(6)-U(1)-O(4)	66.64(11)	C(2)-C(3)-C(4)	104.3(7)
O(3)-N(1)	1.261(6)	C(12)-H(12)	0.9300	O(1)-U(1)-O(3)	68.18(18)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.1
O(4)-N(1)	1.304(7)	C(13)-C(14)	1.372(7)	O(2)-U(1)-O(3)	118.0(2)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.8
O(5)-N(1)	1.234(6)	C(13)-H(13)	0.9300	O(9)-U(1)-O(3)	153.71(16)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.5
O(6)-N(2)	1.265(5)	C(14)-C(15)	1.371(6)	O(7)-U(1)-O(3)	112.94(9)	C(4)-C(3)-H(3B)	111.1
O(7)-N(2)	1.260(5)	C(14)-H(14)	0.9300	O(7)#1-U(1)-O(3)	112.94(9)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.9
O(8)-N(2)	1.207(6)	C(15)-C(16)	1.394(5)	O(6)#1-U(1)-O(3)	68.87(9)	O(9)-C(4)-C(3)	105.8(6)
O(9)-C(1)	1.448(7)	C(15)-H(15)	0.9300	O(6)-U(1)-O(3)	68.87(9)	O(9)-C(4)-H(4A)	110.7
O(9)-C(4)	1.460(7)	C(16)-H(16)	0.9300	O(4)-U(1)-O(3)	47.29(17)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.9
P(1)-C(5)#2	1.789(3)	O(1)-U(1)-O(2)	173.8(3)	N(1)-O(3)-U(1)	98.4(4)	O(9)-C(4)-H(4B)	110.7
P(1)-C(5)	1.789(3)	O(1)-U(1)-O(9)	85.54(19)	N(2)-O(6)-U(1)	97.4(2)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.9
P(1)-C(11)	1.792(3)	O(2)-U(1)-O(9)	88.26(18)	N(2)-O(7)-U(1)	97.9(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.8
P(1)-C(11)#2	1.792(3)	O(1)-U(1)-O(7)	88.98(11)	C(1)-O(9)-C(4)	109.4(5)	C(10)-C(5)-C(6)	120.5(3)
C(1)-C(2)	1.473(11)	O(2)-U(1)-O(7)	88.37(11)	C(1)-O(9)-U(1)	126.0(4)	C(10)-C(5)-P(1)	121.6(3)
C(1)-H(1)	0.9599	O(9)-U(1)-O(7)	64.72(9)	C(4)-O(9)-U(1)	124.6(4)	C(6)-C(5)-P(1)	117.8(3)
C(2)-C(3)	1.423(12)	O(1)-U(1)-O(7)#1	88.98(11)	O(5)-N(1)-O(3)	122.7(6)	C(7)-C(6)-C(5)	120.2(3)
C(2)-H(2A)	0.9601	O(2)-U(1)-O(7)#1	88.37(11)	O(5)-N(1)-O(4)	124.8(6)	C(7)-C(6)-H(6)	119.9
C(2)-H(2B)	0.9600	O(9)-U(1)-O(7)#1	64.72(9)	O(3)-N(1)-O(4)	112.5(5)	C(5)-C(6)-H(6)	119.9
C(3)-C(4)	1.507(12)	O(7)-U(1)-O(7)#1	129.40(17)	O(8)-N(2)-O(7)	122.3(4)	C(6)-C(7)-C(8)	119.4(4)
C(3)-H(3A)	0.9599	O(1)-U(1)-O(6)#1	93.33(10)	O(8)-N(2)-O(6)	122.7(4)	C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(3)-H(3B)	0.9600	O(2)-U(1)-O(6)#1	89.24(11)	O(7)-N(2)-O(6)	115.0(4)	C(8)-C(7)-H(7)	120.3
C(4)-H(4A)	0.9599	O(9)-U(1)-O(6)#1	114.51(10)	C(5)#2-P(1)-C(5)	106.7(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.6(4)
C(4)-H(4B)	0.9600	O(7)-U(1)-O(6)#1	177.51(12)	C(5)#2-P(1)-C(11)	110.06(15)	C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(5)-C(10)	1.394(5)	O(7)#1-U(1)-O(6)#1	49.80(11)	C(5)-P(1)-C(11)	111.95(15)	C(7)-C(8)-H(8)	119.7
C(5)-C(6)	1.397(5)	O(1)-U(1)-O(6)	93.33(10)	C(5)#2-P(1)-C(11)#2	111.94(15)	C(8)-C(9)-C(10)	121.5(4)
C(6)-C(7)	1.367(5)	O(2)-U(1)-O(6)	89.24(11)	C(5)-P(1)-C(11)#2	110.06(15)	C(8)-C(9)-H(9)	119.3
C(6)-H(6)	0.9300	O(9)-U(1)-O(6)	114.51(10)	C(11)-P(1)-C(11)#2	106.3(2)	C(10)-C(9)-H(9)	119.3
C(7)-C(8)	1.384(6)	O(7)-U(1)-O(6)	49.80(11)	O(9)-C(1)-C(2)	105.0(7)	C(9)-C(10)-C(5)	117.7(4)

Partie expérimentale

C(9)-C(10)-H(10)	121.1	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(4)	C(12)-C(13)-H(13)	120.3	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(5)-C(10)-H(10)	121.1	C(11)-C(12)-H(12)	120.2	C(13)-C(14)-C(15)	121.5(4)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(16)-C(11)-C(12)	120.3(3)	C(13)-C(12)-H(12)	120.2	C(13)-C(14)-H(14)	119.2	C(11)-C(16)-C(15)	119.1(3)
C(16)-C(11)-P(1)	121.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.3(4)	C(15)-C(14)-H(14)	119.2	C(11)-C(16)-H(16)	120.4
C(12)-C(11)-P(1)	118.2(2)	C(14)-C(13)-H(13)	120.3	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(4)	C(15)-C(16)-H(16)	120.4

Les déviations standards sont données en parenthèses; opérateurs de symétrie: #1 x,y,-z+1/2 #2 x,-y+1/2,

Références

- (1) Andrews Glass Company - Midi Distillation, Pressure Reaction Vessels, Custom Glass Manufacturing <http://www.andrewsglass.com>.
- (2) GPE Scientific Limited (Glass Precision Engineering) <http://www.gpescientific.co.uk>.
- (3) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- (4) Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **2002**, 21, 5978–5982.
- (5) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 2005–2007.
- (6) Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2011**, 30, 2031–2038.
- (7) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4156–4158.
- (8) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 1969–1973.
- (9) Mizuoka, K.; Kim, S.-Y.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Uchiyama, G.; Ikeda, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1031–1038.
- (10) Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 919–921.
- (11) Hooft, R. *Nonius Bv Delft Neth.* **1998**.
- (12) Otwinowski, Z.; Minor, W. In *Methods in Enzymology*; Charles W. Carter, J., Ed.; Academic Press, 1997; Vol. Volume 276, pp. 307–326.
- (13) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2007**, 64, 112–122.
- (14) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565–565.
- (15) Bruker, SAINT et SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- (16) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox Gaussian Inc Wallingford Ct 2009.
- (17) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.

Résumé

Les ligands β -diiminates sont des plateformes intéressantes utilisées en chimie de coordination en particulier pour la catalyse homogène, leurs paramètres électroniques et géométriques facilement ajustables les rendant particulièrement attractifs. Toutefois, ces modifications sont limitées à l'introduction de bases de Lewis neutres (éthers, amines tertiaires) sur les substituants portés par les atomes d'azote du squelette β -diiminate.

L'objectif principal de ce travail de thèse porte sur le dépassement de telles limitations avec la synthèse de nouveaux ligands β -diiminates fonctionnalisés par un ou deux groupements phénolates anioniques et l'étude de leur chimie de coordination avec des ions lanthanides et actinides. Un intérêt particulier a été apporté à l'élucidation du mécanisme de formation de ces ligands, qui a mis en lumière la sensibilité des fonctions imines vis-à-vis des fonctions phénols, à l'origine des limitations décrites ci-dessus. Deux nouveaux ligands *N*-aryloxy- β -diiminates ont été synthétisés à l'échelle de plusieurs grammes avec de très bons rendements. Ces ligands diffèrent par leur encombrement stérique, qui influe sur leur coordination aux ions lanthanides et actinides.

La réactivité de trois des complexes *N*-aryloxy- β -diiminate a été explorée. Un complexe du Ce^{III} possède des propriétés de réduction intéressantes, sa sphère de coordination permettant un abaissement significatif du potentiel d'oxydation du couple $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$. La présence d'une lacune de coordination dans un complexe du Th^{IV} a été mise à profit pour stabiliser différents adduits de bases de Lewis. Deux types de réarrangement du complexe de thorium ont été mis à jour, qui sont contrôlés par la minimisation de répulsions inter-ligands. La réactivité redox d'un complexe *N*-aryloxy- β -diiminate de l' U^{IV} a été exploitée pour préparer un exemple rare de complexe monooxo terminal d'uranium. Cette espèce possède une chimie redox riche et sa réduction a permis la synthèse des analogues de l' U^{V} et de l' U^{IV} , formant ainsi la première série de complexes monooxo terminaux d'uranium stables à trois degrés d'oxydation successifs. Cette série représente une opportunité unique d'étudier l'influence des électrons *f* sur le phénomène d'influence *trans* inverse (ITI) observés dans les complexes oxo de l'uranium. Des calculs DFT préliminaires ont été réalisés pour rationaliser les comportements expérimentaux.

Abstract

β -Diketimate ligands have received increased interest in coordination chemistry, especially for homogeneous catalysis. Their successful applications arise from an easy and fine tuning of the ligand electronic and geometric properties. However, these modifications are limited to the introduction of neutral donors (ethers or amines), on the nitrogen substituents of the β -diketimate skeleton.

The main focus of this research project is to overcome this limitation by synthesizing new β -diketimate ligands functionalized by one or two anionic aryloxy groups, and to study their coordination chemistry with lanthanide and actinide ions. Access to these species relies on a fine understanding of the mechanism underlying their formation, and the sensitivity of the β -diiminium skeleton towards nucleophiles (phenols) has been identified as the limiting side reaction in the synthetic route. Addition of reactants in well defined order allowed the formation of two new *N*-aryloxy- β -diketimate dianions on a multi-gram scale. The two ligands differ by their steric bulk and exhibit different coordination behaviors towards lanthanides and actinide ions, which were rationalized on geometric considerations.

The reactivity of three of these new complexes has been investigated. A Ce^{III} *N*-aryloxy- β -diketimate complex exhibits interesting reduction properties, due to the shift of its oxidation potential to negative values by its coordination environment. A Th^{IV} complex presents a vacant coordination site, which has been probed with different Lewis bases, emphasizing two spatial arrangements ruled by inter-ligand repulsion. It has been compared to its U^{IV} analogue, which can be oxidized to a rare terminal monooxo uranium(VI) species. The latter was reversibly reduced to its U^{V} and U^{IV} derivatives, creating the first series of terminal monooxo uranium complexes with three successive oxidation states. These compounds represent an opportunity to better understand the influence of *f*-electrons on the inverse *trans* influence (ITI) in uranium oxo complexes. Preliminary DFT calculations have been carried out to explore geometric and energetic aspects at play in this interaction.